



**Ana Inês Batista
Lourenço Rondão**

**PAPEL DO ELETRÓLITO E ELÉTODOS NA
PERFORMANCE DE SENSORES DE OXIGÉNIO**



Ana Inês Batista
Lourenço Rondão

**PAPEL DO ELETRÓLITO E ELÉTRODOS NA
PERFORMANCE DE SENSORES DE OXIGÉNIO**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e orientação na empresa do Engenheiro Diamantino Manuel da Cunha Dias, Administrador da Rauschert Portuguesa.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio (bolsa ref.: SFRH/BDE/52139/2013).

Ao meu Pai por me mostrar a beleza do
canto dos melros.

À minha Mãe por me ensinar que as
camélias florescem até no inverno mais
cinzento.

o júri

presidente

Prof. Doutor António Manuel Melo de Sousa Pereira
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof^a. Doutora Verónica Cortés de Zea Bermudez
professora catedrática da Escola de Ciências da Vida e do Ambiente da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof^a. Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro
professora associada da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes
professor coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques
professor catedrático da Universidade de Aveiro (orientador)

agradecimentos

Descreveria o percurso de realização deste Doutoramento como um caminho tortuoso, com curvas apertadas e contratempos. No entanto a caminhada torna-se mais fácil quando não é feita sozinha e por isso não posso deixar de agradecer às pessoas que me acompanharam durante este percurso e que me ajudaram a ultrapassar dificuldades sem deixar de apreciar a paisagem.

Quero agradecer ao Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques pela orientação, disponibilidade e apoio, que ao longo destes anos de trabalho em tanto contribuiu para o crescimento do meu conhecimento científico.

Merece uma referência especial o Engenheiro Diamantino Dias pela oportunidade que me deu de participar neste projeto em parceria com a Rauschert, pela partilha de conhecimento e pela forma sempre generosa como conseguiu tornar fácil a resolução de alguns difíceis problemas logísticos.

Para a caracterização estrutural inicial de alguns dos materiais estudados foi inestimável o contributo de diversos docentes e investigadores, que importa aqui mencionar: Thierry Pagnier, da Universidade Grenoble Alpes, França, Rosário Soares, David Tobaldi e Artur Ferreira, todos do CICECO, Universidade de Aveiro.

Aos colegas da Rauschert portuguesa e italiana em especial aos engenheiros: Giuseppe Bigatti, Alberto Menoni e Alessandro Barbarini. E também à Thais Damian e ao Paolo Turni pela simpatia com que me receberam.

Aos meus colegas de laboratório Javier, Sónia, Kiryl, Daniela, Miguel e a todos os outros que só não são aqui enunciados porque se tornaria uma lista demasiado extensa, mas que fizeram com que o 9.2.8 fosse uma segunda casa.

Ao João pelos bons momentos, por insistir sempre no lado positivo e nunca deixar de me apoiar e ao Tobias por me deixar a roupa cheia de pelo e eu não me importar com isso.

A todos os restantes amigos, que apesar de não terem sido nomeados não deixam de ser importantes.

Ao meu pai e à minha mãe que norteiam todos os meus passos, com o seu exemplo de força e perseverança.

À minha irmã, por deixar que eu a chateie sem se chatear (às vezes).

A toda a família, pois cada um deles é um bocadinho de mim.

A todos um enorme BEM-HAJA!

palavras-chave

Zircónia parcialmente estabilizada; sensores de oxigénio; caracterização estrutural; expansão térmica; microestrutura; caracterização elétrica

resumo

Os sensores de oxigénio são instrumentos de uso comum em diversos setores da indústria, em particular para controlo da atividade de oxigénio no aço fundido. O rigor da medição está intrinsecamente ligado às propriedades dos seus componentes, nomeadamente eletrólito e eletrodos. É neste âmbito que surge este trabalho, em parceria com a Rauschert Portuguesa, visando criar uma base de conhecimento sólida sobre este tipo de sensores.

O eletrólito típico usado nestes sensores é a zircónia parcialmente estabilizada com magnésia (Mg-PSZ), devido a uma excelente combinação de propriedades, em grande parte relacionadas com o teor de fases cristalinas (monoclínica (C), tetragonal (T) e cúbica (C)). Na Mg-PSZ a percentagem de cada fase e a sua distribuição em termos microestruturais dependem da composição química e da temperatura máxima de sinterização, mas também das condições de arrefecimento. O estudo das relações entre composição, processamento e propriedades da Mg-PSZ foi o objetivo central deste trabalho.

Prepararam-se materiais com composições entre os 2,5 e os 10% (percentagem molar) de MgO, sinterizados a 1700 °C, mas envolvendo diferentes perfis de arrefecimento. Estes materiais, juntamente com outros disponíveis no mercado ou fornecidos pela empresa (com reserva de informação sobre composição e processamento), foram primeiramente caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e análise térmica dilatométrica (DIL). A caracterização elétrica incluiu espectroscopia de impedância (EI), condutividade total (usando uma técnica de 4 eletrodos), e determinação do limite inferior do domínio iónico (usando uma célula de concentração). Nos dois últimos casos usaram-se células de medição inteiramente desenvolvidas neste trabalho. Os resultados confirmaram um efeito composicional acentuado, mas igualmente uma forte relevância do perfil de arrefecimento no teor de fases, comportamento térmico e microestrutura. A caracterização elétrica evidenciou a complexidade dos efeitos composicionais e microestruturais, e originou alguma reflexão original face aos modelos usuais de tratamento desta informação.

A quantificação de fases assumiu e assume grande importância na avaliação destes materiais, tendo sido desenvolvida uma metodologia original de tratamento de resultados de DIL que permite ultrapassar as limitações de análises superficiais envolvendo técnicas convencionais. Abre-se também assim uma porta para um estudo cinético mais detalhado sobre as transições de fases neste sistema.

A determinação do limite inferior do domínio iónico, utilizando eletrodos com base no Al, revelou-se bastante eficaz face às técnicas geralmente utilizadas, permitindo demonstrar que os materiais ensaiados se posicionam de forma muito confortável face a materiais alternativos. Alguns testes com sensores, usando pares metal/óxido metálico como referência, confirmaram mais uma vez o bom posicionamento competitivo dos materiais ensaiados em termos de sinal e resistência ao choque térmico.

keywords

Partially stabilized zirconia; oxygen sensors; structural characterization; thermal expansion; microstructure; electrical characterization

Abstract

Oxygen sensors are instruments commonly used in various industrial sectors, in particular to control the oxygen activity in molten steel. The accuracy of the measurement is intrinsically linked to the properties of the sensor components, namely electrolyte and electrodes. This work, in partnership with Rauschert Portuguesa, is conceived to create a sound knowledge on this type of sensors.

The typical electrolyte used in these sensors is partially stabilized zirconia with magnesia (Mg-PSZ), due to an excellent combination of properties, largely related to the content of crystalline phases (monoclinic (M), tetragonal (T) and cubic (C)). In Mg-PSZ the percentage and distribution of each phase in microstructural terms depend on the chemical composition and maximum sintering temperature, but also on cooling conditions. The study of the relationships between composition, processing and properties of Mg-PSZ was the central objective of this work.

Several materials were prepared with compositions ranging from 2.5 to 10% (molar percentage) of MgO, sintered at 1700 °C, but involving different cooling profiles. These materials, along with others available in the market or supplied by the company (involving private information on composition and processing), were primarily characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dilatometric thermal analysis (DIL). The electrical characterization included impedance spectroscopy (EI), total conductivity (using a 4 probe technique), and determination of the lower limit of the ionic domain (using a concentration cell). In the latter two cases, specific measurement cells were fully developed in this work. The results confirmed a strong compositional effect, but also a clear relevance of the cooling profile on phase content, thermal behavior and microstructure. The electrical characterization evidenced the complexity of the compositional and microstructural effects, and originated some original reflection with respect to the usual treatment of this information.

Phase quantification was and is of great importance in the assessment of these materials. An original methodology of treatment of DIL data was developed circumventing the limitations of surface (only) analyses involving conventional techniques. This solution can be further used in detailed kinetic studies on phase transformations in this system.

The determination of the lower limit of the ionic domain, using Al-based electrodes, proved to be quite effective against the techniques generally used, allowing to demonstrate that the tested materials are well positioned against alternative materials. Some sensor tests using metal/metal oxide reference couples confirmed again the good competitive positioning of the materials hereby tested in terms of signal and resistance to thermal shock.

Índice

Lista de figuras.....	iii
Lista de tabelas	xv
Lista de símbolos	xviii
Lista de abreviaturas	xxii
Preâmbulo	1
I. Introdução	5
1.1. Zircónia: propriedades e aplicações	6
1.2. Zircónia	7
1.3. Zircónia dopada com MgO	10
1.4. Defeitos e transporte iónico e eletrónico na zircónia	14
1.4.1. Defeitos pontuais	15
1.4.2. Química de defeitos e condutividade.....	17
1.5. Propriedades elétricas da zircónia	22
1.5.1. Zircónia não dopada	26
1.5.2. Zircónia dopada	28
1.5.2.1. Mg-PSZ: papel da concentração do dopante na condutividade	29
1.5.2.2. Mg-PSZ: papel do teor de fases na condutividade	32
1.5.2.3. Mg-PSZ: papel de efeitos microestruturais na condutividade	35
1.5.2.4. Materiais alternativos.....	38
1.5.3. Comportamento ideal/não ideal	41
1.6. Sensores de oxigénio	44
1.7. Otimização do comportamento de sensores	49
1.7.1. Permeabilidade eletroquímica	50
1.7.2. Tempo de resposta e vida em serviço	53
1.7.3. Efeitos termoelétricos	54
1.8. Materiais de eletrodo para sensores potenciométricos	54
1.9. Comportamento térmico da Mg-PSZ	56
1.10. Sumário e objetivos	64
II. Procedimento experimental.....	67
2.1. Eletrólitos (Mg-PSZ)	68
2.1.1. Efeito da composição	69
2.1.2. Efeito do ciclo de sinterização	70
2.1.3. Tubos	71
2.2. Densidade	72
2.3. Caracterização estrutural e microestrutural	73
2.3.1. Difração de raios-X	73
2.3.2. Análise microestrutural	77
2.3.3. Espectroscopia Raman	79
2.4. Análise térmica dilatométrica	80
2.5. Dureza.....	81
2.6. Caracterização elétrica	82
2.6.1. Espectroscopia de impedância.....	82
2.6.2. Medição de condutividade com 4 eletrodos.....	86

2.6.3. Determinação do limite inferior do domínio iónico: P(-)	88
2.7. Materiais de eléctrodo e teste de sensores	92
2.8. Ensaios de choque térmico	93
III. Resultados e Discussão	97
3.1. Eletrólito	98
3.1.1. Materiais de referência	99
3.1.1.1. Composição química e de fases	99
3.1.1.2. Microestrutura	102
3.1.1.3. Comportamento térmico	107
3.1.1.4. Comportamento eléctrico	108
3.1.1.5. Dureza	108
3.1.1.6. Considerações finais	110
3.1.2. Materiais preparados em laboratório	111
3.1.2.1. Efeito da composição	111
3.1.2.1.1. Caracterização estrutural	111
3.1.2.1.2. Caracterização microestrutural	117
3.1.2.1.3. Comportamento térmico	121
3.1.2.1.4. Microdureza	123
3.1.2.1.5. Espectroscopia de impedância	125
3.1.2.2. Efeito do perfil de sinterização	128
3.1.2.2.1. Arrefecimento direto a diferentes velocidades	128
3.1.2.2.2. Efeito de 1 patamar	130
3.1.2.2.3. Efeito de 2 patamares	137
3.1.3. Análise combinada de estrutura, microestrutura e DIL	140
3.1.3.1. Estrutura, microestrutura e DIL	140
3.1.3.2. Quantificação de fases a partir de DIL	144
3.1.3.3. Considerações gerais	149
3.2. Propriedades eléctricas e eletroquímicas	151
3.2.1. Medições de P(-)	151
3.2.2. Condutividade eléctrica total	154
3.3. Resistência ao choque térmico	155
3.4. Materiais de eléctrodo e teste de sensores	157
3.5. Ensaios sobre séries piloto	160
3.5.1. Caracterização estrutural	161
3.5.2. Reprodutibilidade numa carga	163
3.5.3. Identificação de defeitos singulares	165
IV. Conclusões	167
V. Bibliografia	173
Anexos	183
Anexo I. Condições de equilíbrio	183
Anexo II. Microestrutura eléctrica da Mg-PSZ	187
Anexo III. DRX	193
Anexo IV. Transformações de fases	197

Lista de figuras

Figura I.1- Evolução da produção mundial de aço bruto e da reciclagem de sucata, no período de 1902 a 2012, segundo a USGS [2]. No gráfico os acrónimos designam: TCAC- taxa de crescimento anual composta; GM- guerra mundial; CEI- Comunidade de Estados Independentes; CP- crise petrolífera.....	6
Figura I.2- Representação esquemática das estruturas cristalinas da zircónia monoclinica, tetragonal e cúbica. As esferas azuis e maiores representam os iões de oxigénio e as mais pequenas e vermelhas os iões de zircónio [4].	7
Figura I.3- Representação gráfica da evolução do volume da célula unitária com a temperatura. De notar a clara descontinuidade à temperatura da transformação M→T [6].....	9
Figura I.4- Diagrama de fases do sistema zircónia magnésia com destaque a sombreado para a gama de temperaturas e composições estudadas com maior detalhe [15].	11
Figura I.5- (a) Microestrutura típica de uma Mg-PSZ, onde são visíveis partículas de fase tetragonal coerentes em relação à matriz cúbica [19]. Em (b), representação esquemática de um exemplo de forma dos precipitados de fase T e da formação de domínios M por transformação sob tensão [4].....	12
Figura I.6- Esquema do mecanismo de tenacificação da zircónia por transformação de fase: a) aspeto de uma fissura antes da propagação e b) inibição do avanço da fissura devido a transformação das partículas envolventes de fase T para M (adaptado de [21]).	13
Figura I.7- Nomenclatura de Kröger-Vink para possíveis defeitos iónicos intrínsecos numa estrutura de um óxido tipo MO [23].	16

Figura I.8- Diagramas de condutividade esquemáticos para a zircónia pura (a) e dopada (b) com um catião divalente a cerca de 1273 K. Em (c) diagrama da condutividade da zircónia dopada com cálcia a 1662 (cinzento) e 1820 K (negro), com base em dados da literatura [26]. Os significados dos símbolos são apresentados no texto.	20
Figura I.9- a) Representação do tipo Arrhenius da condutividade das fases M e T não dopadas [30]; b) detalhe de c), com dependência tipo log-log da condutividade em função de pO_2 para a zircónia nominalmente pura, a 1600 °C, com exemplos de ajuste dos resultados considerando as contribuições do tipo n e p; c) dependência tipo log-log da condutividade em função de pO_2 para a zircónia nominalmente pura a diferentes temperaturas (indicadas na legenda do gráfico). Valores recolhidos de diversas fontes bibliográficas (Tabela I.2).....	27
Figura I.10- Representação do $\log P_{(-)}$ em função do inverso da temperatura para materiais distintos de Mg-PSZ (só linhas). Os valores estimados para a t-Zr e m-Zr são representados por símbolos e linhas ponteadas. É também incluído no gráfico a pO_2 de equilíbrio do par Cr/Cr ₂ O ₃ . Em b) destaca-se o comportamento da m-Zr face às outras composições. As fontes de informação podem ser encontradas na Tabela I.2.....	30
Figura I.11- Percentagens molares estimadas em equilíbrio das fases C e T ([C] e [T]) na 9Mg-PSZ e correspondente teor de MgO ([MgO] _c e [MgO] _t), na gama de temperaturas de 1400 a 1600 °C (estimado a partir do diagrama de fases, Figura I.4).	32
Figura I.12- Dependência do $\log P_{(-)}$ em relação ao inverso da temperatura absoluta (1/T): a) para diferentes eletrólitos; b) detalhe onde se destacam valores obtidos para temperaturas abaixo do eutectóide para a 9MgPSZ. As fontes desta informação podem ser encontradas na Tabela I.2.	33
Figura I.13- a) Dependência do $\log \sigma$ em relação ao inverso da temperatura absoluta (1/T) para duas Mg-PSZ (as setas indicam a sequência das temperaturas durante as medições); b) dependência da condutividade da composição, em condições isotérmicas. Adaptado de [34].....	35

Figura I.14- Esquema de uma microestrutura típica de uma Mg-PSZ com precipitados aciculares (de fase T ou M) dispersos dentro de grãos grandes de fase C. São também representadas regiões de fase M a rodear os grãos de C. Adaptado de [4, 66].	36
Figura I.15- Representação da dependência do sinal do sensor relativamente a $P_{(-)}$. O comportamento ideal (eq. (1.21)) permite evidenciar os desvios previstos em relação a este comportamento ideal.	44
Figura I.16- Esquemas dos dois sistemas de medida que se aplicam aos sensores de zircónia: a) amperimétrico e b) potenciométrico.	45
Figura I.17- a) Representação esquemática de vários tipos de sensores para medições em metal fundido (adaptado de [75]): A- tubo com a extremidade fechada, B- sensor tipo “tampa” e C- sensor agulha (1-eletrólito cerâmico; 2 e 3- eléctrodo de referência e contacto elétrico; 4- selo/cimento; 5- enchimento inerte; 6- tubo refratário; 7- eléctrodo de medida e contacto elétrico); b) configuração real de um sensor comercial e c) identificação dos diversos componentes de um sensor de oxigénio comercial [76]. O desenho não está à escala.	47
Figura I.18- Representação da forma típica da curva do sinal num sensor de oxigénio em aço fundido, com um eléctrodo de referência de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$, adaptado de [70].	48
Figura I.19- Classificação da conformidade de curvas representativas de sinais de sensores comerciais em ambiente industria, com um eléctrodo de referência de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ [70].	49
Figura I.20- (a) Esquema do movimento de espécies carregadas ao longo do eletrólito cerâmico do sensor; (b) representação esquemática da polarização da interface eletrólito-eléctrodo num sensor. P_1 e P_2 são as pressões parciais de oxigénio desejavelmente em equilíbrio com os eléctrodos do sensor.	50
Figura I.21- Representação esquemática de um corte de um material de eléctrodo composto por partículas metálicas (a preto) e de óxido metálico (a branco) em contacto	

com o eletrólito. A linha a cinzento assinala o limite do volume de interação do eletrodo-eletrólito e as setas duplas indicam a possibilidade do fluxo de iões óxido se dar em dois sentidos dependendo da atividade de oxigénio nos meios envolventes. 53

Figura I.22- Observação ao nível macroscópico de amostras de zircónia com diferentes níveis de estabilização após um teste de choque térmico por imersão em aço fundido [90]..... 59

Figura I.23- Comportamento dilatométrico de amostras de Mg-PSZ sujeitas a tratamentos térmicos a 1300 °C após sinterização: a- sem tratamento; b- tratada durante 1 h; c- tratada durante 1,5 h; d - tratada durante 2,5 h [91]. 60

Figura I.24- Diagramas TTT da 9,5Mg-PSZ: a) percentagem de fase T transformável e b) percentagem de fase M. Os números junto às curvas indicam a percentagem volúmica de fase a que dizem respeito [93]. 63

Figura II.1- Padrões de DRX obtidos seguindo as condições experimentais definidas como padrão para todo o trabalho, a) amostra em volume e b) amostra em pó. Na figura são identificados os picos característicos das fases M-monoclínica, C- cúbica e T- tetragonal. 75

Figura II.2- Exemplo de microestruturas obtidas durante a fase de ajuste de condições de preparação de amostras: a) superfície de fratura polida e sem ataque ácido ou térmico; b) amostra polida atacada quimicamente por HF durante 1 min; c) amostra polida atacada quimicamente por HF durante 20 s e d) superfície da amostra sinterizada sem qualquer tratamento. 78

Figura II.3- Exemplo de espectro de Raman de uma Mg-PSZ, com identificação dos picos característicos das fases cristalinas M-monoclínica, C- cúbica e T- tetragonal. 79

Figura II.4- Mapa de distribuição da fase T (mapa de cima) e da fase C (mapa de baixo) em função da distância para a parede exterior de uma amostra de Mg-PSZ. As escalas de concentração são arbitrárias.....	80
Figura II.5- Exemplo de indentações observadas durante os ensaios de dureza: a) observação por MO e b) observação por MEV.	81
Figura II.6- Esquema de um espectro de impedância e circuito equivalente associado (R_g - resistência do interior do grão; R_{fg} - resistência da fronteira de grão; R_{el} - resistência de polarização do eletrodo; C_g - capacidade do interior do grão; C_{fg} - capacidade da fronteira de grão; C_{el} - capacidade do eletrodo).	84
Figura II.7- Arranjo experimental para medições em 4 eletrodos.	87
Figura II.8- Exemplos de dependências entre V (diferença de potencial aplicada) e I (corrente) numa amostra, a diferentes temperaturas, obtidas durante medições de condutividade elétrica com 4 eletrodos.....	88
Figura II.9- Forma típica da evolução da diferença de potencial com o tempo obtida num ensaio de determinação de $P_{(-)}$, a 1200 °C, utilizando um eletrodo de Al+Al ₂ O ₃ +8YSZ. 90	
Figura II.10- Esquema das montagens experimentais para as medidas de $P_{(-)}$ (a) e (b) ou somente do sinal do sensor (b).	91
Figura II.11- Representação do sistema mecânico desenvolvido para medidas de choque térmico.....	94
Figura II.12- Representação esquemática dos porta-amostras desenvolvidos: a) para tubos e b) para pastilhas.	94
Figura III.1- Micrografias da referência R1: a) e b) imagens de baixa ampliação da secção do tubo, sem e com polimento; c) detalhe de precipitados provavelmente de fase T e/ou M; d) mapa de composição química elementar onde se vê um precipitado de alumina	

(ou algum composto envolvendo alumínio e magnésio, e.g. MgAl_2O_4) dentro de um grão de zircónia.....	103
Figura III.2- Micrografias da referência R2 (a e b) e da referência R3 (c e d) preparadas com polimento e ataque ácido.....	104
Figura III.3- Imagens de MEV de tubos de referência R4: a) superfície exterior; b) superfície interior; c) e d) secção transversal do tubo polida; f) mapa de elementos da superfície exterior do tubo.....	105
Figura III.4- Curva dilatométrica de uma amostra de referência, as setas indicam o sentido da variação da temperatura, a taxa de aquecimento/arrefecimento utilizada foi de 10 °C/min.....	107
Figura III.5- Espectros de impedância a 550 °C (a) e a 800 °C (b), em ar, de tubos de referência de dois fornecedores distintos.....	108
Figura III.6- Micro indentações na superfície de amostras de referência: a) e b) de duas indentações distintas; c) ampliação da indentação da figura b) com os seguintes destaques: 1- terminação da indentação com propagação de fissura e 2- terminação da indentação sem propagação de fissura.....	109
Figura III.7- Padrões de difração de raios-X de amostras em volume com diferentes teores de magnésio: a) baixo (2,5 a 6%), b) intermédio (7 a 8%) e c) alto (9 e 10%).....	112
Figura III.8- Padrões de difração de raios-X de amostras em pó com diferentes teores de magnésio: a) baixo (2,5 a 6%), b) intermédio (7 a 8%) e c) alto (9 e 10%).....	113
Figura III.9- Padrões de DRX obtidos a partir de amostras distintas de 7Mg-PSZ, utilizadas para testar o procedimento de ajuste: a) amostras em volume e b) amostras em pó.	114
Figura III.10- Representação gráfica do teor em fases cristalinas em função da percentagem de dopante: a) em volume; b) em pó obtido a partir das mesmas amostras	

e c) combinação das duas anteriores, com representação do teor de fase M em volume e de fase C em pó. O teor de fase T resulta da diferença do total das outras duas fases. Os resultados completos dos ajustes podem ser consultados nas Tabelas AIII.1 e AIII.2 no Anexo III.....	116
Figura III.11- Microestrutura e mapa de distribuição de elementos de amostras com diferente teor de MgO: a) 2,5%; b) 6%; c) 8% e d) 10%.....	118
Figura III.12- Espectro de EDS de uma amostra de 7,5 Mg-PSZ, onde são identificados os picos principais dos elementos encontrados na amostra: zircônio (a vermelho), magnésio (a verde), háfnio (a azul), oxigénio e carbono (proveniente do filme condutor depositado na amostra).	120
Figura III.13- Análise por EDS da concentração de magnésio ao longo de uma linha, numa amostra de 7,5Mg-PSZ: a) gráfico da concentração em função da posição e b) microestrutura da amostra, onde a linha assinala o local da análise.	121
Figura III.14- Curvas dilatométricas de amostras com diferentes teores de dopante.	122
Figura III.15-Detalhes da observação em MEV de indentações feitas em testes de microdureza em amostras com diferente teor de magnésio: a-7Mg-PSZ; b- 7,5 Mg-PSZ; c-9Mg-PSZ e c-10Mg-PSZ. Os círculos marcam regiões onde a extremidade da marca de indentação aparentemente terminou sem fissura. Os retângulos indicam regiões onde esta originou uma fissura.	124
Figura III.16- Espectros de impedância em ar obtidos para amostras com diferentes teores de magnésio a 500 °C.	125
Figura III.17- Representação do tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com diferentes teores de MgO.	127
Figura III. 18- Padrões de difração de amostras de 7,5Mg-PSZ sinterizadas com diferentes taxas de arrefecimento: a) das amostras em volume e b) do pó.....	128

Figura III.19- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras de 7,5Mg-PSZ sinterizadas com diferentes taxas de arrefecimento.....	130
Figura III.20- Difrátogramas de amostras com composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1300 °C (a e b) e 1400 °C (c e d). À esquerda resultados da análise das amostras em volume e à direita das amostras em pó.	131
Figura III.21- Curvas dilatométricas (em aquecimento, 10 °C/min) de amostras de composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos: a) 1400 °C e b) 1300 °C.	133
Figura III.22- Difrátogramas de amostras de composição padrão, preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1000 e 1100 °C: à esquerda das amostras em volume e à direita das amostras em pó.....	134
Figura III.23- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras com composição padrão preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1000 e 1100 °C.	136
Figura III.24- Padrões de difração de amostras com composição padrão, preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com dois patamares isotérmicos: à esquerda das amostras em volume e à direita das amostras em pó.....	137
Figura III.25- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras com composição padrão preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com dois patamares isotérmicos.	139
Figura III.26- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras de 7,5Mg-PSZ preparadas com diferentes velocidades de arrefecimento: a) 1 °C/min-1, b) 2 °C/min; 10MgPSZ: c) 2 °C/min.....	141

Figura III.27- Imagens de MEV de amostras distintas preparadas com diferentes velocidades de arrefecimento: a) e b) 7, 5Mg-PSZ com 1 °C/min e 2 °C/min respetivamente, e c) 10MgPSZ com 2 °C/min.....	142
Figura III.28- Relação esquemática entre expansão térmica ($\Delta L/L_0$), temperatura (T) e conversão de fases, utilizando as curvas da Figura III.26 a e b como ponto de partida. Na região 1 e 2 o teor de fases é contante. As setas duplas verticais à temperatura de referência (T_{ref}) de cerca de 1200 °C são utilizadas para comparar dados extrapolados da região 1 com dados da região 2, e avaliar o teor de fase M. As taxas de variação de temperatura indicadas correspondem às diferentes condições de arrefecimento de amostras de 7,5Mg-PSZ.....	143
Figura III.29- Representação gráfica da dependência do $\log P_{(-)}$ versus o inverso da temperatura absoluta ($1/T$). É também apresentada a tendência relatada para um eletrólito de 9Mg-PSZ [39].	153
Figura III.30- Representação do tipo Arrhenius da condutividade total de tubos de Mg-PSZ, no intervalo de temperatura entre os 1200 e 1600 °C.....	155
Figura III.31- Aspeto dos tubos após 10 e 20 segundos de imersão: a) tipo A e b) do tipo B.	156
Figura III.32- Aspeto dos porta-amostras para as pastilhas após imersão: a) geral; b) primeiro suporte a ser inserido; c) teste intermédio e d) o último suporte a ser testado.	156
Figura III.33- Sinal de dois sensores com elétrodos de referência à basa de crómio, um deles com uma percentagem em volume de 8YSZ, a 1400 °C.	158
Figura III.34- Representação da variação da diferença de potencial em circuito aberto com a temperatura, em comparação com os valores teóricos para um elétrodo de Cr/Cr ₂ O ₃ [1].	159

Figura III.35- Exemplos de sinais de sensores com elétrodos de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3+8\text{YSZ}$ a 1200, 1400 e 1600 °C.....	160
Figura III.36- Esquema de uma carga e da localização no forno de diversas amostras em posições singulares.....	164
Figura III.37- Microestruturas e correspondentes mapas de composição química de algumas amostras de ensaios piloto, evidenciando a presença superficial de impurezas.	166
Figura Al.1- Vista parcial do diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ [Al.1]. Indicadas esquematicamente as composições das fases C e T imediatamente acima da temperatura eutectóide (c e d, respetivamente), bem como a dimensão dos segmentos de reta (a e b) a considerar na aplicação da regra da alavanca para o cálculo da composição em fases de uma Mg-PSZ inicialmente no ponto “x” (temperatura máxima de sinterização).	184
Figura All.1- Diagramas esquemáticos de condutividades no sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ para as fases C e T, assumindo composições de equilíbrio imediatamente acima da temperatura eutectóide (Anexo I). Ver texto para detalhes sobre os restantes pressupostos.....	189
Figura All.2- Esquemas de microestruturas acima e abaixo da temperatura eutectóide (a e b), e abaixo da temperatura de transição $\text{T} \leftrightarrow \text{M}$ (c). Em (a) assume-se um modelo simples envolvendo a percolação das duas fases (T e C), oferecendo cada uma delas percursos de menor resistência para um transportador de carga específico (setas), assumindo como válidos os comportamentos apresentados na Figura All.1. Em (b) destacam-se as possibilidades de transporte através da matriz C (1), da fase dispersa nesta mesma matriz (2) e ainda ao longo da interface entre estas duas fases (3). Em (c) destaca-se a presença substancial da fase M, essencialmente isolante, sob a forma de grãos de dimensão micrométrica ou pequenas partículas dispersas na matriz C.....	191

Figura AIII.1- Resultados de TDRX de amostras com teores de MgO entre os 5 e os 9 %. Ensaios realizados em aquecimento, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.. 194

Figura AIII.2 (continuação) - Resultados de TDRX de amostras com teores de MgO entre os 5 e os 9 %. Ensaios realizados em aquecimento, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min..... 195

Figura AIV.1- Conversões de fases segundo o modelo MAJ em condição isotérmica a 700 ou 1000 °C, seguindo um modelo derivado deste em condição não isotérmica (fração M1) e, finalmente, seguindo o modelo KM (fração M2). M1 e M2 correspondem aos precipitados de fase M de muito pequena ou maior dimensão. Ver texto para os restantes detalhes. 201

Figura AIV.2- Influência da repartição entre partículas de diferentes dimensões (M1 e M2) de fase M (a) ou do teor de somente uma destas componentes (M2) da fase M (b) no comportamento dilatométrico de uma Mg-PSZ, assumindo os modelos de conversão apresentados na Figura IV.1. Ver texto para o significado dos símbolos. 203

Lista de tabelas

Tabela I.1- Características das estruturas da zircónia pura [6].	9
Tabela I.2- Lista de materiais considerados, incluindo composição, condições de sinterização, acrónimos e referências. A parte 1 incide sobre os materiais puros, a parte 2 sobre Mg-PSZ, a parte 3 sobre outros dopantes em zircónia e a parte 4 sobre outros sistemas com algumas afinidades químicas.....	23
Tabela I.3- Condutividade (σ) a 1600 °C e energias de ativação (E_a) para diferentes eletrólitos (a t-Zr foi incluída como referência).	38
Tabela I.4- Valores de P(-) a 1600 °C para alguns materiais seleccionados (a t-Zr foi também incluída como referência).	40
Tabela I.5- Efeito de tratamentos térmicos pós-sinterização na resistência ao choque térmico de tubos de Mg-PSZ (adaptado de [91]).	61
Tabela II.1- Descrição dos tipos de ciclos de sinterização testados, nomenclatura adotada e especificação do teste.	71
Tabela II.2- Estimativa da densificação para algumas amostras com 7 e 8% de MgO...	73
Tabela III.1- Composições químicas de diferentes materiais usados em sensores comerciais de Mg-PSZ.....	101
Tabela III.2- Composição em fases de amostras de sensores comerciais, incluindo resultados obtidos com o cerâmico denso e após moagem.....	101
Tabela III.3- Parâmetros de rede das fases de diferentes amostras comerciais.....	102

Tabela III.4- Tabela resumo dos valores de microdureza para diferentes amostras de referência. Carga aplicada durante as medições: 1,5 kg.	110
Tabela III.5- Composição de fases estimada usando os mesmos dados de partida (ver Figura III.9), mas recorrendo a distintos pacotes de software e procedimentos, para amostras de 7Mg-PSZ.	114
Tabela III.6- Tabela resumo dos valores de microdureza de mostras com diferentes teores de magnésio, determinados a partir da observação das indentações por MO e MEV. Carga aplicada durante as medições: 1,5 kg.	124
Tabela III.7- Resultados da quantificação de fases a partir de resultados de DRX de amostras de 7,5Mg-PSZ sinterizadas com diferentes taxas de arrefecimento, em volume e em pó.	129
Tabela III.8- Quantificação de fases obtida a partir de DRX de amostras de composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1300 e 1400 °C.	132
Tabela III.9- Quantificação de fases obtida a partir de DRX de amostras de composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1000 e 1100°C.	135
Tabela III.10- Quantificação de fases obtida a partir de DRX de amostras com composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com dois patamares isotérmicos.	138
Tabela III.11- Estimativas do teor de fases obtidas utilizando diferentes fontes de informação.	148
Tabela III.12- Parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica das fases M e T.	150

Tabela III.13- Valores de $P_{(-)}$ calculados para cada teste realizado, utilizando diferentes materiais de eletrodo.	152
Tabela III.14- Exemplos de resultados de testes de sensores utilizando cromo no eletrodo de referência e valores teóricos esperados para cada temperatura.	158
Tabela III.15- Resultados da quantificação de fases (a partir de DRX) de vários lotes (em volume).....	162
Tabela III.16- Resultados da quantificação de fases (a partir de dados de DRX) de vários lotes (em pó).....	163
Tabela III.17 - Quantificação de fases em amostras colocadas em diferentes posições de uma carga no forno.	165
Tabela Al.1- Frações molares das fases T e C (x_T e x_C) e respetivo teor em MgO para diferentes Mg-PSZ, imediatamente acima da temperatura eutectóide (ver Figura Al.1 e equações al.1 e al.2 como referência).	184
Tabela AIII.1- Resultados da quantificação de fases de amostras em volume com diferentes teores de magnésio.....	193
Tabela AIII.2- Resultados da quantificação de fases de amostras em pó com diferentes teores de magnésio.	194

Lista de símbolos

Nota prévia: apesar de algumas utilizações do mesmo símbolo com diferentes significados considerou-se preferível preservar o seu uso tradicional já que o enquadramento torna inviável qualquer confusão.

A – razão entre a condutividade tipo-n extrapolada para uma pressão unitária e a condutividade iónica

B – razão entre a condutividade tipo-p extrapolada para uma pressão unitária e a condutividade iónica

C – capacidade

ca – corrente alterna

cc – corrente contínua

d_{hkl} – distância entre planos com índices (h k l)

d_m – valor médio das diagonais de uma marca de indentação

d_{teor} – densidade teórica

d_i – densidade teórica da fase i (i pode ser C, T, M ou MgO)

E – módulo de Young

e – espessura da amostra

e' – eletrão na banda de condução

E_a – energia de ativação

E_m – energia de migração

F – constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$)

F_a – força aplicada

f_i – fração volúmica da fase i (i = C, T, M ou MgO)

$f_{i,nr}$ – fração volúmica da fase i na região n (i=M, T ou C e n=1 ou 2)

F_M'' – dopante divalente aceitador em posição de catião tetravalente (e.g., Mg^{2+} na posição do Zr^{4+})

$(\Delta)G$ – (variação de) energia livre

$\Delta G_{M_xO_y}^\circ$ – energia livre de formação de M_xO_y

$(\Delta)H$ – (variação de) entalpia

h^\cdot – buraco de eletrão

I – intensidade da corrente

I_0 – amplitude da corrente alterna

J_0 – densidade de corrente

k – constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

k – constante cinética usada na equação de Mehl–Avrami–Johnson (MAJ)

k_0 – fator pré-exponencial da constante cinética usada na equação de MAJ

K_i – constante de equilíbrio termodinâmico

L – comprimento da amostra

$\ell_{t,nr}$ – comprimento da amostra na região n extrapolado para ou na condição de referência ($n=1$ ou 2)

M – massa molar

M_s – temperatura de início de uma transformação martensítica

$m_{i,n}$ – massa da fase i na região n ($i=M, T$ ou C e $n=1$ ou 2)

M_M^\times – catião em posição regular com carga nula

n – ordem de difração ($n = 1, 2, 3, \dots$)

n – expoente característico usado na equação de MAJ

N_A – número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

N_C – número de átomos por célula unitária

O_i'' – oxigénio intersticial com dupla carga negativa

O_O^\times – oxigénio em posição regular com carga nula

$P_{(-)}$ – limite inferior do domínio iónico

P_H – pressão parcial de oxigénio mais elevada em equilíbrio com o elétrodo de uma célula eletroquímica

P_L – pressão parcial de oxigénio mais baixa em equilíbrio com o elétrodo de uma célula eletroquímica.

$P_{M-M_xO_y}$ – pressão parcial de oxigénio num elétrodo de $M-M_xO_y$

Q_1, Q_2 – energias de ativação da velocidade de reação e da constante cinética na equação de MAV

R – constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

R – resistência ao choque térmico (diferença de temperatura máxima admitida sem fratura)

R_t – resistência total do eletrólito

S – área (secção reta)

$(\Delta)S$ – (variação de) entropia

t – tempo

$(\Delta)T$ – (variação de) temperatura absoluta

t_a – taxa de arrefecimento

t_i – número de transporte iónico

T_i – temperatura de patamar isotérmico ($i=1$ ou 2)

V – diferença de potencial

V_0 – diferença de potencial em circuito aberto

V_C – volume da célula unitária

V_{ca} – tensão alterna

$V_{ca, 0}$ – amplitude da tensão alterna

$v_{i,nr}$ – volume da fase i na região n extrapolado para ou na condição de referência ($i=M, T$ ou C e $n=1$ ou 2)

V_O^{\bullet} – lacuna de oxigénio com dupla carga positiva

$x_{i,n}$ – fração em massa da fase i na região n ($i=M, T$ ou C e $n=1$ ou 2)

Z – impedância

Z' – parte real da impedância

Z'' – parte imaginária da impedância

Símbolos gregos

α – coeficiente de expansão térmica linear

θ – ângulo de incidência (DRX)

θ – temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

λ – comprimento de onda (DRX)

$\mu_{V_O^{\bullet}}$ – mobilidade das lacunas de oxigénio

μ_e – mobilidade dos eletrões na banda de condução

μ_h – mobilidade dos buracos de eletrão na banda de valência

ν – razão de Poisson

σ – condutividade elétrica

σ – tensão

σ_e – condutividade eletrónica

σ_i – condutividade iónica

$\sigma_{n,0}$ – condutividade tipo n extrapolada para pressão unitária de oxigénio

σ_0 – fator pré-exponencial da dependência da condutividade em relação à temperatura

$\sigma_{p,0}$ – condutividade tipo p extrapolada para pressão unitária de oxigénio

φ – ângulo de fase

ω – frequência angular

ω_{\max} – frequência de relaxação

Lista de abreviaturas

Nota prévia: omitem-se algumas abreviaturas usadas muito pontualmente e cujo significado é somente apresentado no momento da sua utilização (e.g, CEI, GM, etc.)

C – (fase) cúbica

CGO- céria dopada com gadolínia ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1-\delta}$)

DIL – análise térmica dilatométrica

DRX – difração de raios-X

EDS – espectroscopia por dispersão de energia de raios-X, do inglês *“electron dispersive spectroscopy”*

EI – espectroscopia de impedância

FSZ – zircónia totalmente estabilizada, do inglês *“fully stabilized zirconia”*

(μ)HV – (micro)dureza de Vickers

KM – modelo cinético de Koistinen-Marburger para transformações martensíticas

m-Zr – zircónia monoclinica nominalmente pura

M – (fase) monoclinica

MAJ – modelo cinético de Mehl–Avrami–Johnson

MEV– microscopia eletrónica de varrimento

Mg-PSZ – zircónia parcialmente estabilizada com magnésia, do inglês *“Mg-doped partially stabilized zirconia”*

MO – microscopia ótica

$p\text{O}_2$ – pressão parcial de oxigénio

PSZ – zircónia parcialmente estabilizada, do inglês *“partially stabilized zirconia”*

T – (fase) tetragonal

t-Zr – zircónia tetragonal nominalmente pura

TTT – referente aos diagramas de temperatura-tempo-transformação

TZP – zircónia tetragonal policristalina, do inglês *“tetragonal zirconia polycrystalline”*

YSZ – zircónia estabilizada com ítria (ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x, do inglês *“yttria stabilized zirconia”*

Preâmbulo

O presente trabalho foi concebido no sentido de criar um quadro de informação que permita à Rauschert Portuguesa (RP), ramo nacional de uma empresa multinacional especializada em cerâmicos técnicos, intervir de forma qualificada no mercado de sensores industriais de oxigénio para aço fundido. Para este efeito foi estabelecida uma colaboração entre a Universidade de Aveiro e este parceiro industrial com interesse no desenvolvimento deste tipo de dispositivos. Como cenário para este trabalho importa referir a existência no mercado de alguns produtos comerciais de enorme fiabilidade, que aqui foram considerados como materiais e sensores de referência em termos de objetivos a atingir (“*benchmarking*”).

O plano de trabalhos estabelecido iniciou-se com o estudo isolado de um eletrólito, assumido pela empresa como material base. Com isto pretende-se tornar claro que o ponto de partida não assumia (embora não excluísse) a necessidade de qualquer tipo de alteração composicional em relação ao material de partida. Este trabalho inicial envolveu o ajuste e exploração de técnicas experimentais correntes em Engenharia de Materiais (caracterização estrutural, microestrutural, mecânica, térmica e elétrica) à realidade específica dos materiais em estudo. Como se explicará em momento oportuno, esta fase do trabalho foi especialmente desafiante já que a esmagadora maioria das soluções padrão usadas neste tipo de ensaios se revelam

inadequadas quando envolvem este tipo de materiais, atendendo à coexistência de diferentes fases em condição de não equilíbrio, que podem ser facilmente transformadas com base em estímulos mecânicos ou térmicos.

Esta componente do trabalho foi complementada com a análise de diversas situações merecedoras de atenção em termos de uma eventual produção industrial. Isto incluiu a análise da homogeneidade de materiais de diferentes lotes piloto, dos eventuais efeitos de distintos percursos térmicos das cargas num forno piloto, ou ainda a identificação de potenciais fontes de problemas no âmbito do processo de fabrico (e.g., contaminações).

A atividade desenvolvida, incluindo solicitações decorrentes de atividades em ambiente laboratorial e industrial, acabou por ser uma marca constante da maioria do trabalho realizado, situação merecedora de referência somente por significar que a agenda de trabalho teve de responder a situações planeadas numa lógica de investigação sistemática, mas também de prioridades e situações imprevistas decorrentes de solicitações e necessidades de informação específicas (e frequentes vezes urgentes) por parte da empresa.

Numa frente deste trabalho já referida pretendeu-se identificar um material ou conjunto de materiais que pudessem ser assumidos como referência em termos de mercado. Da recolha de diferentes amostras de sensores com distintas origens comerciais evoluiu-se para uma caracterização das mesmas usando o mesmo quadro de técnicas experimentais já usadas na fase inicial do trabalho. Daqui resultou um conjunto de propriedades de referência, desde logo marcado pela diversidade de situações encontradas para sensores de diferentes produtores (composição química, de fases, etc.).

Perante este cenário de diversidade tornou-se indispensável proceder a um estudo mais convencional envolvendo a exploração das propriedades destes eletrólitos em função da composição química e de fases cristalinas, microestrutura e percurso térmico. Com base neste estudo pretendeu-se construir um conjunto de relações entre

diferentes propriedades chave (e.g., térmicas e elétricas, a diferentes temperaturas) e a performance do eletrólito nas condições de operação ($>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esta é a componente deste trabalho que se pode considerar com uma estrutura mais convencional.

Como complemento das atividades já mencionadas pretendeu-se ainda construir e testar sensores semelhantes aos usados em meio industrial no sentido de confirmar a validade das soluções encontradas em termos da aplicação final. Com base no conhecimento obtido no conjunto da atividade desenvolvida procurou-se ainda encontrar ferramentas de diagnóstico rápidas, de fácil utilização em ambiente empresarial, para integrarem uma estratégia de controlo de qualidade na produção industrial destes sensores.

Como nota final importa referir que este trabalho se desenvolveu com base em atividades de índole exclusivamente laboratorial (da preparação à caracterização de materiais), também envolveu séries piloto produzidas em ambiente industrial (condicionadas em termos de composição e condições de processamento) e estudadas em ambiente laboratorial, e incluiu ainda ensaios envolvendo todos os tipos de amostras (laboratoriais e industriais) testadas em ambiente industrial simulado (testes em aço fundido). Este último tipo de ensaios decorreu durante um estágio na Rauschert Italia (por disponibilidade de equipamento único para este efeito), tendo sido programado para uma fase inicial do trabalho, sem hipótese prática de repetição em momento posterior. O quadro de experiências em ambiente industrial foi completado com um estágio na Rauschert Portuguesa.

A organização desta tese não pode ser alheia a esta realidade algo mais complexa do que um trabalho planeado e realizado exclusivamente em ambiente académico. Ainda assim procurar-se-á usar uma configuração tradicional para este documento, com as necessárias adaptações. Num capítulo introdutório serão abordados os aspetos principais do estado da arte referente a sensores de oxigénio. Isto inclui uma análise dos materiais que os constituem e aspetos determinantes no seu funcionamento. Num segundo capítulo serão descritas as metodologias adotadas e a descrição das principais técnicas de caracterização. Seguidamente serão apresentados e discutidos os resultados

obtidos. Esta tese termina com a apresentação das conclusões deste trabalho e algumas sugestões para trabalho futuro.

Complementa esta tese um conjunto de anexos que incidem sobre problemas que justificam algum detalhe em termos de análise, sendo esta análise mais eficaz depois de apresentada muita da informação incluída na discussão dos resultados. Nestes anexos também se exploram pistas para possível atividade futura, decorrentes de resultados alcançados mas exigindo níveis de validação com alguma complexidade. Finalmente, um destes anexos limita-se a registar alguns conjuntos de resultados cuja análise detalhada permanece por realizar por manifesta insuficiência de tempo e/ou informação complementar, mas que poderão ser usados em trabalho futuro.

Em nota final importa assinalar a elevada idade média dos artigos usados na bibliografia. O interesse nos eletrólitos estudados teve o seu momento alto nos anos 1960-1970, estendendo-se a atividade sobre os sensores por mais alguns anos. Nos últimos vinte anos são raros os trabalhos sobre comportamento elétrico e/ou eletroquímico destes cerâmicos. O assunto foi de algum modo considerado encerrado apesar das inúmeras inconsistências e limitações que se espera contribuir para identificar e resolver com este trabalho. Pese embora a idade média dos artigos usados como referência é de elementar justiça salientar a sua elevada qualidade média e a sua merecida citação neste trabalho.

I. Introdução

A utilização de sensores como ferramenta de controlo em diversas aplicações é uma prática comum há várias décadas. O uso destes dispositivos permite um controlo de diferentes variáveis, permitindo correção e otimização quase imediata dos processos em que são aplicados. No caso particular da produção de metais por fundição, como é o caso do aço e do alumínio, os sensores de oxigénio surgem como uma ferramenta importante no controlo da atividade química do oxigénio no fundido [1]. A alternativa convencional ao uso de sensores é a recolha de amostras de metal ao longo do processo e posterior análise da sua composição. Este método requer um tempo considerável entre a recolha e obtenção dos resultados, não permitindo a correção imediata de possíveis desvios composicionais ou outros problemas. Os sensores de oxigénio surgiram neste contexto como uma ferramenta expedita no controlo da produção de aço em meados do século XX, existindo hoje em dia diversos modelos no mercado.

A procura mundial de aço tem crescido gradualmente desde o início do século XX até à atualidade (Figura I.1)[2, 3]. A esta realidade junta-se a introdução gradual de sucata em detrimento de matérias-primas mais puras, o que aumenta a complexidade das situações operacionais e impõe um maior rigor no processo produtivo.

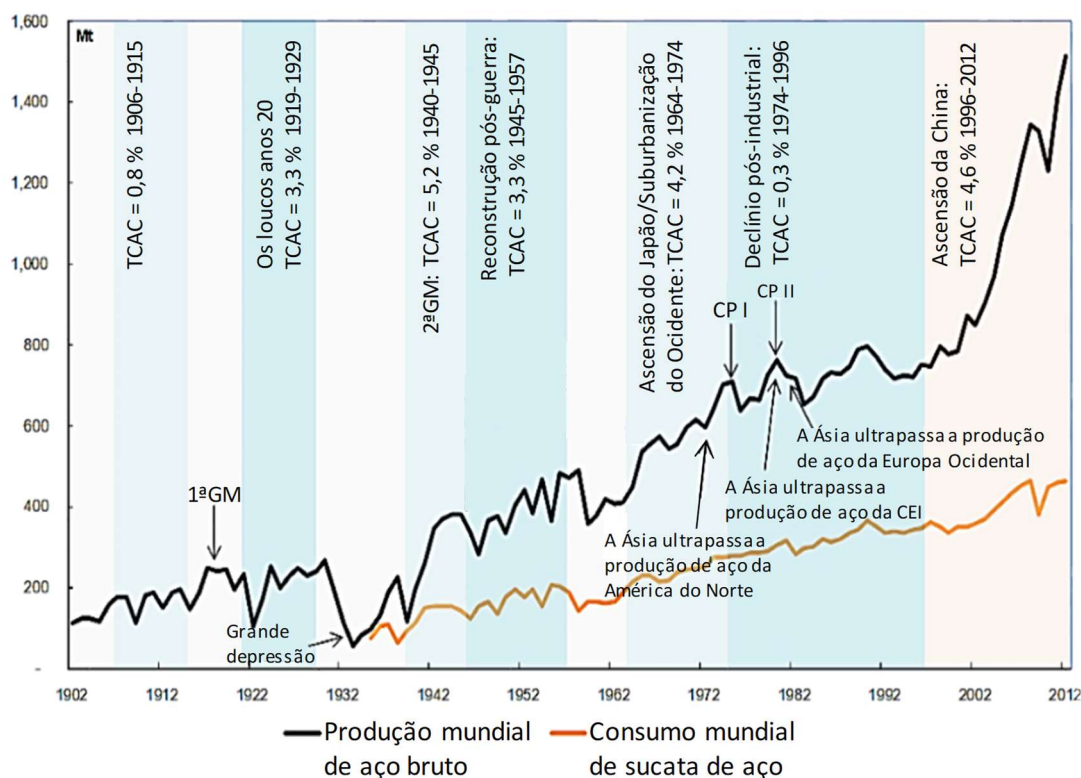


Figura I.1- Evolução da produção mundial de aço bruto e da reciclagem de sucata, no período de 1902 a 2012, segundo a USGS [2]. No gráfico os acrónimos designam: TCAC- taxa de crescimento anual composta; GM- guerra mundial; CEI- Comunidade de Estados Independentes; CP- crise petrolífera.

Embora existam no mercado diversos sensores de oxigénio, estas realidades exigem um conhecimento aprofundado do seu funcionamento por forma a garantir o rigor da medição. É neste contexto que surge este trabalho, onde se pretende contribuir para um melhor conhecimento do funcionamento e das propriedades dos materiais que constituem um sensor de oxigénio. Os sensores de zircónia parcialmente estabilizada com magnésia (Mg-PSZ, da designação em inglês “*magnesium partially stabilized zirconia*”), com aplicação em medições da atividade química do oxigénio em metais fundidos, são o foco do estudo aqui apresentado.

1.1. Zircónia: propriedades e aplicações

As propriedades mecânicas, químicas, elétricas e térmicas de materiais com base na zircónia fazem dela um material de elevado interesse industrial em diversas áreas. Pode ser utilizada em dispositivos biomédicos (e.g., coroas dentárias), eletrólitos para

aplicações eletroquímicas de alta temperatura (e.g., sensores ou pilhas de combustível), refratários para fornos de alta temperatura (e.g, os denominados ZAC), ou como corpos moentes ou ferramentas de corte. A zircónia pura é um material de pouca utilidade prática, mas é essencial conhecer as suas características para compreender a importância da escolha de dopantes adequados para as diferentes aplicações [4, 5].

1.2. Zircónia

No estudo de materiais são óbvias as relações entre ligação química, estrutura cristalina, processamento, microestrutura e propriedades. No caso da zircónia a compreensão das características estruturais é fundamental para entender e controlar as suas propriedades.

A zircónia pode apresentar quatro polimorfos (monoclínico - M, tetragonal - T, cúbico - C, e ortorrômbico - O), todos eles tendo como base uma estrutura do tipo fluorite. A fase ortorrômbica, menos usual, surge referenciada como resultado da transformação da fase tetragonal até à temperatura ambiente quando sob pressão elevada (acima de 3,5 GPa). A cinética da transformação induzida por aumento da pressão é referida como muito lenta à temperatura ambiente. Por este motivo, neste trabalho são considerados apenas os polimorfos C, T e M (Figura I.2) [6, 7].

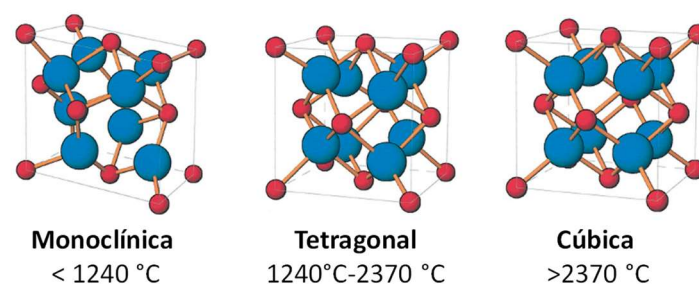


Figura I.2- Representação esquemática das estruturas cristalinas da zircónia monoclínica, tetragonal e cúbica. As esferas azuis e maiores representam os íões de oxigénio e as mais pequenas e vermelhas os íões de zircónio [4].

A zircónia cúbica corresponde à fase estável de alta temperatura, existindo a temperaturas superiores a 2370 °C. Nesta fase os catiões ocupam posições típicas de

uma estrutura cúbica de faces centradas enquanto os aniões ocupam posições centrais em tetraedros formados pelos catiões envolventes. O grupo espacial é o $Fm\bar{3}m$. Os iões de zircónio têm número de coordenação 8, sendo o comprimento da ligação Zr-O igual em todas as direções. A célula unitária é constituída por quatro catiões e oito aniões.

A transformação da fase cúbica em tetragonal dá-se a 2370 °C, quando a estrutura cúbica se torna instável durante o arrefecimento. A estrutura da fase tetragonal é facilmente derivada da cúbica, uma vez que se traduz num ligeiro deslocamento dos iões de oxigénio da sua posição ideal (1/4, 1/4, 1/4). Como consequência o número de coordenação mantém-se, mas quatro ligações Zr-O são menores do que as restantes quatro ligações.

Próximo dos 1240 °C a estrutura tetragonal transforma-se em monoclinica, geralmente designada por badeleíte. A transformação T→M resulta de uma distorção mais profunda da estrutura, com alteração do número de coordenação dos catiões para 7, acompanhada de uma expansão volúmica de cerca de 4-5 %. De notar que a temperatura a que ocorre esta transformação apresenta uma histerese significativa entre aquecimento e arrefecimento. No arrefecimento esta ocorre a uma temperatura mais baixa (cerca de 200 °C) do que no aquecimento. Uma característica desta fase é a anisotropia no que respeita à compressibilidade e expansão térmica, decorrente da baixa simetria da sua estrutura [6, 8, 9]. A Tabela I.1 resume os grupos espaciais, parâmetros de rede e coordenadas referentes a cada uma das fases cristalinas descritas.

A transformação T→M revela-se determinante no comportamento mecânico da zircónia, pois esta transformação é normalmente descrita como de natureza displaciva ou martensítica. Ocorre com deslocação instantânea (a uma velocidade próxima da velocidade do som) de um grupo de iões entre distâncias curtas, não havendo difusão iónica, que é em geral lenta. A transformação displaciva ocorre a cerca de 950 °C (no arrefecimento). A variação dimensional associada a esta transformação leva à necessidade de ser controlada, pois pode causar a falha mecânica de componentes se não estiver devidamente condicionada [8–11].

Tabela I.1- Características das estruturas da zircónia pura [6].

Fase	Parâmetros de rede (Å ou °)				Posição dos átomos				Grupo espacial
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	Átomos	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Cúbica	5,117	5,117	5,117	90	Zr	0	0	0	Fm $\bar{3}$ m
					O	0,25	0,25	0,25	
Tetragonal	5,074	5,074	5,188	90	Zr	0	0	0	P4 ₂ /nmc
					O	0,25	0,25	0,2044	
Monoclínica	5,1507	5,2028	5,3156	99,194	Zr	0,2754	0,0395	0,2083	P2 ₁ /c
					O1	0,0700	0,3317	0,3477	
					O2	0,4416	0,7569	0,4792	

A Figura I.3 mostra a evolução do volume da célula unitária com a temperatura, incluindo a referida transição de fase e a mudança brusca de dimensões, em valor próximo do verificado ao longo dos primeiros 1000 °C do aquecimento. Compreende-se assim, a natureza crítica desta transição na integridade de cerâmicos sinterizados.

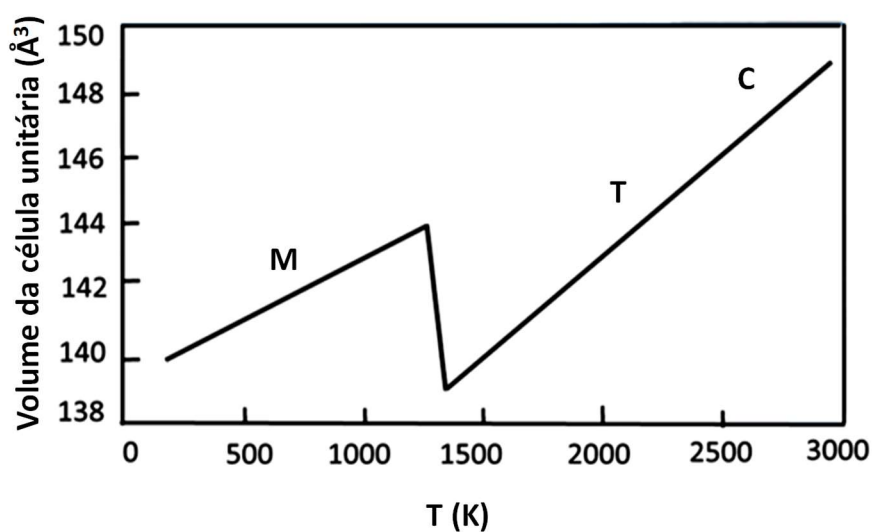


Figura I.3- Representação gráfica da evolução do volume da célula unitária com a temperatura. De notar a clara descontinuidade à temperatura da transformação M→T [6].

1.3. Zircónia dopada com MgO

O controlo das propriedades da zircónia é geralmente feito através da manipulação da composição química e do processamento. Existem inúmeras formulações com base na zircónia tendo em vista a adequação das propriedades à aplicação a que se destinam. Em aplicações eletroquímicas o mais comum é a adição de catiões di- ou trivalentes. A dopagem pode destinar-se ao aumento da condutividade iónica (motivação importante no caso dos sensores de oxigénio), mas em outras aplicações da zircónia a dopagem pode ser utilizada unicamente como ferramenta de estabilização da fase de alta temperatura (cúbica) [12–14].

Mediante a composição em fases cristalinas as zircónias podem ser classificadas em três categorias. Na zircónia tetragonal policristalina (TZP, de “*tetragonal zirconia polycrystalline*”), predomina a fase T, como o próprio nome indica. Na zircónia parcialmente estabilizada (PSZ), onde se encontram normalmente como dominantes as fases C e T, a fase M pode também estar presente em teores consideráveis. Na zircónia totalmente estabilizada (FSZ, de “*fully stabilized zirconia*”), assume-se a predominância absoluta da fase C.

Em aplicações que exigem elevada resistência ao choque térmico, como o caso dos sensores de oxigénio, o dopante geralmente adotado é o óxido de magnésio, eventualmente também o óxido de cálcio. Na Figura I.4 é apresentado um exemplo de um dos vários diagramas de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, uma peça central do presente trabalho. A multiplicidade de diagramas sobre este sistema deve-se à lentidão associada aos processos difusivos e à contínua utilização de técnicas mais avançadas que permitem informações mais precisas sobre os fenómenos que ocorrem com a temperatura [14–18].

No fabrico de sensores de oxigénio para metais fundidos geralmente usam-se teores de magnésia à volta dos 7-9% (percentagem molar, assumida na ausência de outra especificação). Neste trabalho foi estudada uma gama mais alargada, entre 2,5 e 10% de magnésio. Este último valor está perto da fronteira com o campo da FSZ a 1600-

1800 °C (temperaturas típicas de sinterização), enquanto o primeiro limite está perto do campo T. Por ser de grande interesse prático estudou-se em maior detalhe a gama 5-10% (assinalada no diagrama).

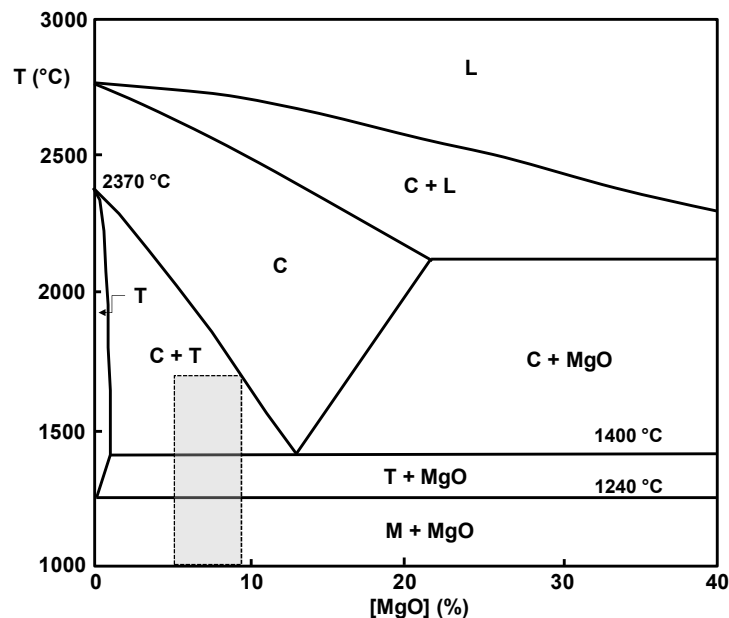


Figura I.4- Diagrama de fases do sistema zircónia magnésia com destaque a sombreado para a gama de temperaturas e composições estudadas com maior detalhe [15].

Nesta gama de composições (5-10%) verifica-se que acima de cerca de 1700-2000 °C, em condições de equilíbrio termodinâmico é possível converter quase todo o material em zircónia cúbica. No fabrico de sensores de oxigénio recorre-se às já referidas temperaturas de sinterização entre 1600 e 1800 °C, assegurando-se assim uma percentagem considerável de fase C. No entanto, no arrefecimento acima de 1400 °C coexistem as fases C e T, com formação crescente da segunda. Segundo o mesmo diagrama, a 1400 °C ocorre a conversão completa da fase C em T com separação parcial do magnésio presente no sistema. A fase tetragonal abaixo dos 1240 °C transforma-se em M, com forte prejuízo para as propriedades elétricas e mecânicas do cerâmico. O magnésio residual é completamente removido da rede da zircónia nesta última transformação. No Anexo I exploram-se em maior detalhe algumas condições relevantes no fabrico de sensores.

Sendo esta a realidade esperada com base no diagrama de fases, na produção destes materiais não são intencionalmente atingidas as condições de equilíbrio termodinâmico e por este motivo o que se obtém após sinterização é uma mistura dos três polimorfos. A presença destas três fases cristalinas (além do MgO) resulta numa microestrutura muito característica (Figura 1.5-a) onde se observam formações aciculares, tetragonais e monoclinicas, inseridas na matriz cerâmica.

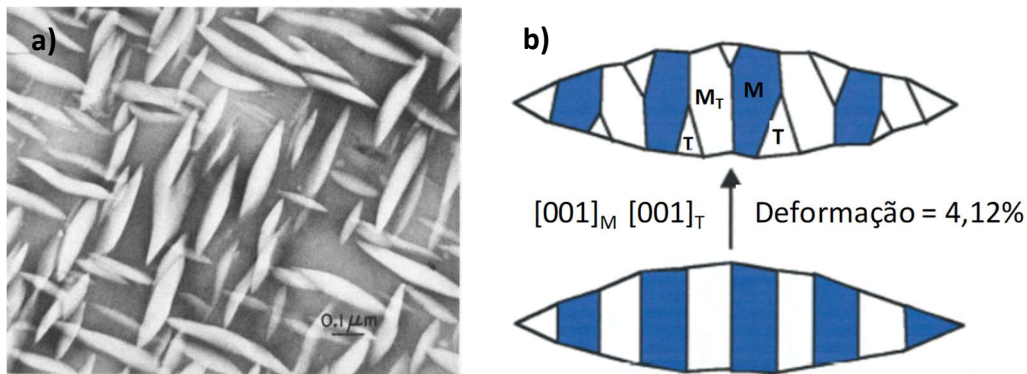


Figura 1.5- (a) Microestrutura típica de uma Mg-PSZ, onde são visíveis partículas de fase tetragonal coerentes em relação à matriz cúbica [19]. Em (b), representação esquemática de um exemplo de forma dos precipitados de fase T e da formação de domínios M por transformação sob tensão [4].

Os primeiros estudos sobre zircónia indicavam já a relevância destes precipitados no controlo das propriedades mecânicas e resistência ao choque térmico destes materiais. Muitos trabalhos falam mesmo no desenho da microestrutura, por forma a obter partículas dispersas de fase T (metastável) numa matriz estável C. A conservação até à temperatura ambiente destes precipitados depende de fatores críticos como a composição e a dimensão das partículas. Partículas que excedem um tamanho crítico transformam-se espontaneamente em fase M no arrefecimento. A fase T, metastável à temperatura ambiente, pode também transformar-se em M por alteração do estado de tensão local. A formação de domínios paralelos de fase M, com orientações cristalográficas decorrentes das existentes nas partículas originais de fase T, é o resultado normal da transformação das agulhas de fase T em M (Figura 1.5- b) [4, 19, 20].

A conversão de partículas de fase T em M está na base do mecanismo de tenacificação na zircónia. Este mecanismo (representado na Figura I.6) confere a estes materiais elevada resistência ao choque térmico na medida em que o aumento de volume associado à transformação $T \rightarrow M$ inibe ou desvia a propagação de fissuras. Desta forma é essencial ajustar o processamento destes materiais por forma a garantir o controlo da microestrutura final. A distribuição espacial das três fases é influenciada não só pela composição química, mas também pelo processamento, no qual se inclui o perfil de temperatura adotado para o ciclo de sinterização, nomeadamente o arrefecimento.

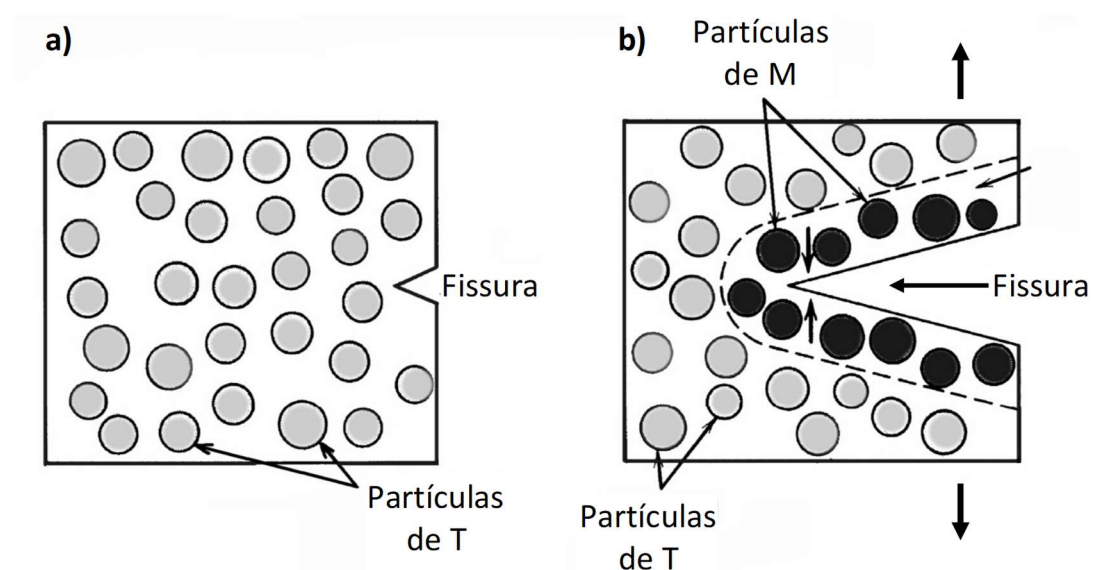


Figura I.6- Esquema do mecanismo de tenacificação da zircónia por transformação de fase: a) aspeto de uma fissura antes da propagação e b) inibição do avanço da fissura devido a transformação das partículas envolventes de fase T para M (adaptado de [21]).

Os tratamentos térmicos mais simples envolvem apenas diferentes taxas de arrefecimento. Contudo, podem ser usados patamares intermédios durante o arrefecimento, o que permite influenciar a progressão das transformações de fases junto dos limites dos diferentes campos do diagrama. A metodologia é em muito semelhante ao modelo de endurecimento por precipitação (envelhecimento artificial) praticado há muito em ligas metálicas. Desta forma consegue-se otimizar a microestrutura por forma a maximizar as propriedades mecânicas e térmicas sem detrimento das propriedades elétricas [20, 22].

Importa aqui referir que numa transformação martensítica pura a conversão de fases é somente função da temperatura a que o material se encontra. Contudo, a possível existência de pequenas variações na concentração de magnésio entre as fases T e M permite concluir que não se estará sempre na presença de uma transformação martensítica pura, envolvendo somente pequenas alterações de posições iónicas. Esta realidade possibilita que os referidos tratamentos térmicos tenham uma eficácia que doutro modo seria inconcebível. Este assunto será retomado mais tarde quando da análise detalhada do comportamento térmico destes materiais e metodologias de condicionamento do mesmo.

1.4. Defeitos e transporte iónico e eletrónico na zircónia

Pode definir-se um material cristalino como um sólido cujos constituintes (átomos, moléculas ou iões), estão dispostos num padrão que se repete tridimensionalmente. Esta definição remete para uma situação ideal em que um arranjo espacial bem definido se repete periodicamente num monocristal. No entanto, o fabrico de cerâmicos envolve normalmente empacotamentos de pós como ponto de partida, originando materiais policristalinos na sequência do processo de sinterização. Assim, o estudo de cerâmicos incide sobretudo sobre materiais policristalinos, onde é possível encontrar fronteiras de grão. Com origem distinta, existem ainda vários tipos de defeitos como as deslocações (defeitos lineares) e os defeitos pontuais, que podem envolver ausência ou presença anormal de espécies em posições específicas da rede. A superfície exterior de um cristal é também uma região onde os átomos ou iões possuem um quadro incompleto de ligações podendo por isso ser considerada uma região defeituosa [23].

Todos os defeitos antes mencionados desempenham um papel relevante nas propriedades de um material, com destaque para a condutividade elétrica que é de especial interesse para este trabalho. Estes defeitos podem interagir entre si, o que pode ser determinante na mobilidade e concentração dos defeitos pontuais, principais responsáveis pelo transporte de carga em materiais como a zircónia. Atendendo à

relevância dos defeitos pontuais nas propriedades do transporte de carga nestes materiais, será dada especial atenção aos mesmos. Note-se que as fronteiras de grão, que são normalmente relevantes em termos de transporte iónico (e mesmo eletrónico), possuem papel marginal no transporte elétrico na gama de elevadas temperaturas envolvidas na utilização de sensores, pelo que esta realidade será aqui menosprezada.

1.4.1. Defeitos pontuais

No caso da zircónia estamos na presença de um sólido iónico, com duas sub-redes (aniónica e catiónica) com posições bem definidas, idealmente todas ocupadas a 0 K. Acima desta temperatura os iões vibram em torno da sua posição de equilíbrio na rede cristalina, podendo em determinadas condições adquirir energia suficiente para sair das suas posições normais, originando defeitos [24].

Num processo de formação de defeitos, a variação de energia livre (ΔG) resulta do efeito combinado das variações da entalpia (ΔH) necessária para a formação de defeitos e da entropia (ΔS) que resulta da promoção da desordem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

A cada temperatura estará associada uma concentração de defeitos intrínsecos, decorrente deste processo [24].

Designam-se por defeitos do tipo Frenkel os que envolvem exclusivamente defeitos catiónicos (lacunas e posições intersticiais) e por anti-Frenkel os que envolvem somente defeitos aniónicos. Um outro tipo de defeitos pode ocorrer quando iões de carga oposta deixam as suas posições na rede cristalina, criando lacunas. Este fenómeno é conhecido por desordem do tipo Schottky. Estas lacunas formam-se em proporções estequiométricas, por forma a manter a composição e eletroneutralidade do cristal [24].

Geralmente adota-se a notação de Kröger-Vink para a identificação de defeitos. Com o recurso a combinações de letras e símbolos, esta notação indica se se trata de

um ião (em posição regular ou intersticial) ou de uma lacuna, e indica ainda as cargas respectivas (ver exemplos na Figura I.7). Sendo esta notação, com origem em publicações em língua inglesa, alguns dos símbolos derivam naturalmente de palavras inglesas. Por exemplo, para identificar uma lacuna recorre-se ao símbolo V de “*vacancy*” [24].

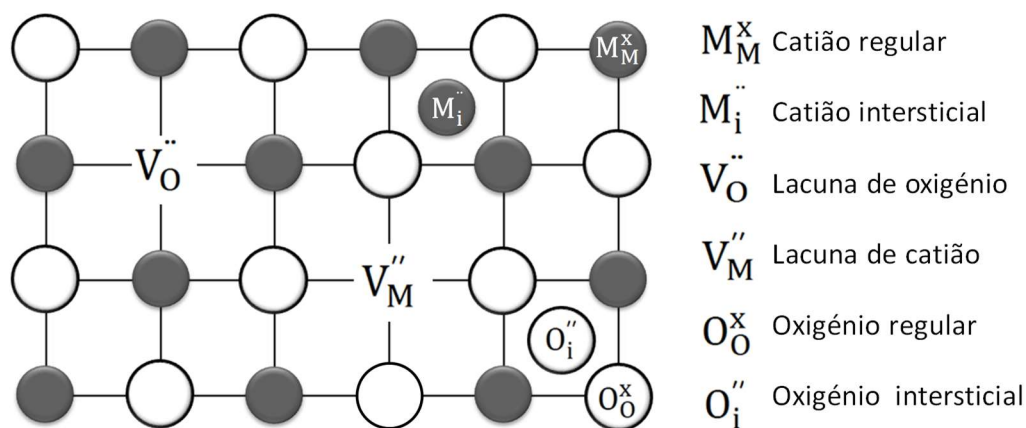


Figura I.7- Nomenclatura de Kröger-Vink para possíveis defeitos iónicos intrínsecos numa estrutura de um óxido tipo MO [23].

Como exemplos de defeitos iónicos pontuais podemos ter uma lacuna de oxigénio com dupla carga positiva ($V_O^{..}$), um ião oxigénio em posição regular com carga nula (O_O^x) ou em posição intersticial com dupla carga negativa ($O_i^{..}$). Note-se que de acordo com esta notação, quando os catiões e aniões da rede se encontram nas suas posições regulares com as suas cargas elétricas usuais, a carga em termos de defeito é zero. É igualmente necessário considerar a presença de eletrões na banda de condução (e') ou de buracos de eletrão na banda de valência (h') para poder descrever de forma global o comportamento elétrico deste tipo de materiais[24].

Apresentada a natureza dos defeitos pontuais intrínsecos, importa referir que estes podem ser tratados como espécies químicas envolvidas em reações quási-químicas. Deste modo é possível estabelecer relações entre atividades químicas de defeitos e outros parâmetros influentes como a atividade química de oxigénio ou a temperatura. Conhecida a concentração e mobilidade dos defeitos, fica também aberto o caminho para a análise da dependência da condutividade total do material relativamente a estas mesmas variáveis. Estes temas serão abordados de seguida.

1.4.2. Química de defeitos e condutividade

O comportamento da zircónia pode ser enquadrado no comportamento geral de um óxido do tipo MO_2 , cujos defeitos dominantes são do tipo anti-Frenkel. Contudo, chama-se desde já a atenção para o facto de na Mg-PSZ se estar na presença de um material que inclui mais do que uma fase, pelo que a descrição agora apresentada é naturalmente simplificada [13].

As reações abaixo descrevem a formação de defeitos iónicos e eletrónicos nestes materiais, bem como as correspondentes constantes de equilíbrio termodinâmico (K_i).



com

$$K_1 = p\text{O}_2^{1/2} \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \quad (1.3)$$



com

$$K_2 = [\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}] \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \quad (1.5)$$

e



com

$$K_3 = n \cdot p \quad (1.7)$$

Nas anteriores equações $p\text{O}_2$ é a pressão parcial de oxigénio, n e p correspondem às concentrações de eletrões na banda de condução e de buracos de eletrão na banda de valência, e os restantes símbolos correspondem a concentrações de defeitos. Nas constantes de equilíbrio as atividades químicas dos defeitos e do oxigénio em fase gasosa foram substituídas pelas suas concentrações e pressão parcial, respetivamente.

Esta aproximação é frequentes vezes assumida por uma questão de simplicidade de acesso aos valores destas grandezas relativamente às atividades químicas.

Além das relações entre concentrações de defeitos envolvidas nas constantes de equilíbrio já apresentadas, há igualmente que considerar a chamada condição geral de electroneutralidade, que consagra a necessidade de num material serem iguais as somas das cargas positivas e negativas:

$$n+2[O_i'']=p+2[V_O''] \quad (1.8a)$$

Todas as relações apresentadas envolvem somente defeitos intrínsecos. Contudo, em eletrólitos cerâmicos como a Mg-PSZ os defeitos dominantes têm origem na presença de impurezas ou dopantes (defeitos extrínsecos). Como já foi referido, estes defeitos não são em nada prejudiciais, estando na base de algumas propriedades essenciais do material, como por exemplo a condutividade iónica [24]. Para a dopagem com um dopante divalente (F_M''), a condição geral de electroneutralidade é:

$$n+2[O_i''] + 2[F_M''] = p + 2[V_O''] \quad (1.8b)$$

Como se verá em momento oportuno, a precisão de um sensor de oxigénio depende em grande parte da relação entre a condutividade iónica e a eletrónica, pretendendo-se que a primeira seja máxima e a segunda diminuta. Em materiais como a Mg-PSZ tenta-se alcançar esta condição com a introdução do dopante, que corresponderá em condições normais ao defeito negativo dominante. Este dopante é essencialmente compensado com a formação de lacunas de oxigénio, que assume o papel de defeito positivo dominante ($[F_M''] \approx [V_O'']$). Contudo, as concentrações dos defeitos eletrónicos são função da pressão parcial de oxigénio, podendo tornar-se influentes em condições extremamente redutoras ou oxidantes. Assim, a previsão do comportamento destes defeitos em função de pO_2 é essencial para entender o comportamento de um sensor [23, 25].

A combinação das equações relativas às constantes de equilíbrio das reações antes apresentadas (eqs. (1.3), (1.5) e (1.7)) com a chamada condição geral de

eletroneutralidade (eq. (1.8)) origina um sistema de equações que pode ser resolvido de forma precisa (conhecidos que sejam os valores de K_i) ou aproximada (tendências para ordens de grandeza assumidas entre os K_i). Este tipo de resultados permite a construção de representações gráficas como os chamados diagramas de Brouwer, envolvendo as concentrações de defeitos e pO_2 .

Para um material como a zircónia pura, assumindo a especial relevância dos defeitos iónicos, podem-se definir três regiões envolvendo distintos pares de defeitos dominantes. Em condições muito redutoras impera a condição $n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$, em condições moderadas verifica-se $[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i^{\bullet\bullet}]$, e em condições oxidantes temos $p = 2[O_i^{\bullet\bullet}]$. Este resultado encontra-se apresentado na Figura I.8-a sob a forma esquemática de um diagrama de condutividade (σ_i , $i = n, p, V_O^{\bullet\bullet}, O_i^{\bullet\bullet}$) para uma zircónia pura. Neste diagrama sugere-se que a condutividade iónica somente poderá exceder a eletrónica numa gama muito limitada de pressões parciais de oxigénio. Como se verá mais tarde, esta condição aproxima-se do conhecimento existente sobre o comportamento da zircónia monoclinica pura a temperaturas próximas dos 1000 °C. A introdução de um dopante em concentração significativa origina um diagrama substancialmente distinto, apresentado na Figura I.8-b. A região de condutividade iónica dominante alarga-se, situação acompanhada por uma redução acentuada da condutividade eletrónica.

Para a elaboração destes diagramas recorreu-se à definição de condutividade elétrica como produto da concentração de defeitos pela mobilidade das espécies (μ_i) e respetiva carga. A condutividade total obteve-se somando os contributos parciais [13, 23, 25], assumindo valores apropriados para as mobilidades dos diferentes defeitos (por exemplo, assumindo que μ_n, μ_p são 2-3 ordens de grandeza superiores a $\mu_{V_O^{\bullet\bullet}}$).

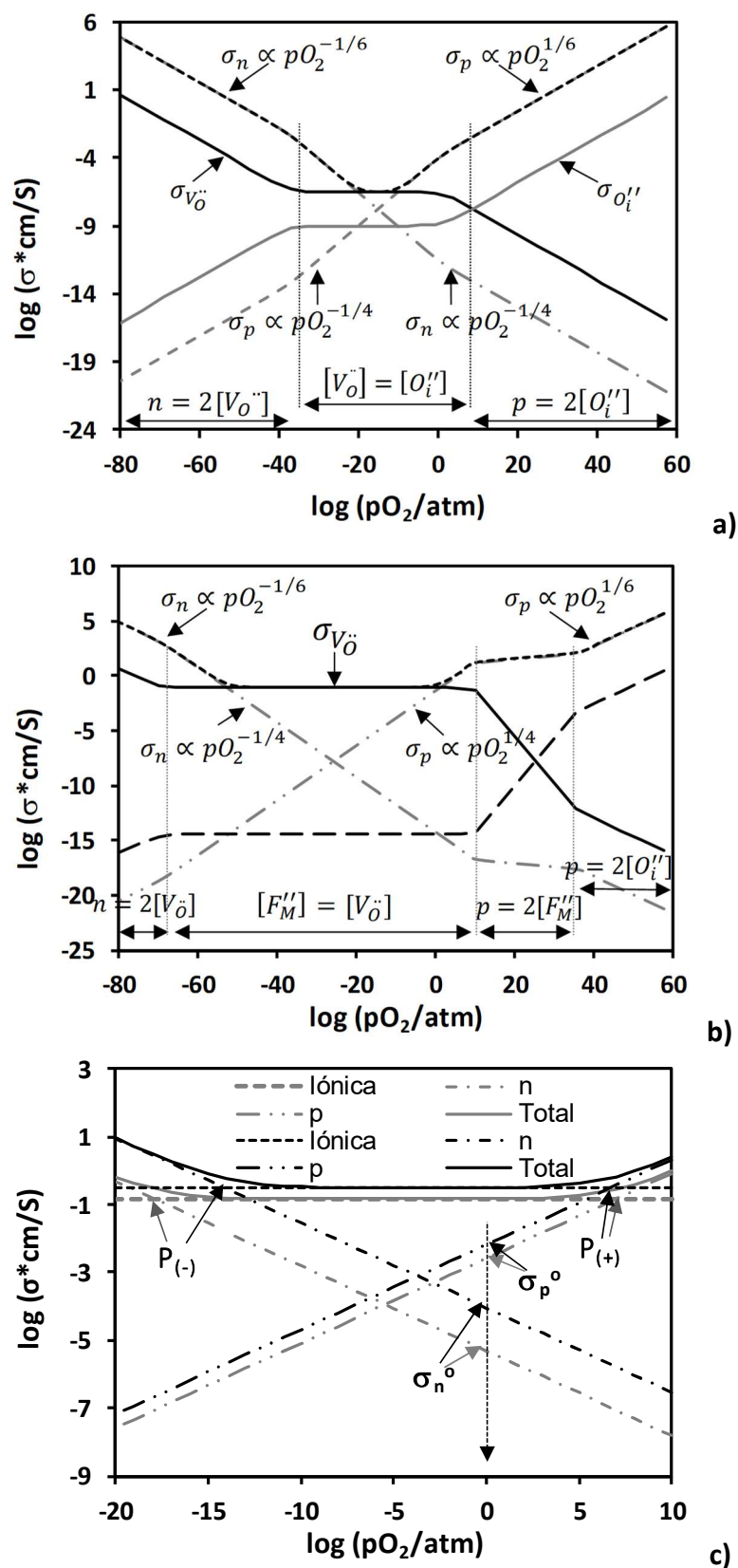


Figura I.8- Diagramas de condutividade esquemáticos para a zircónia pura (a) e dopada (b) com um catião divalente a cerca de 1273 K. Em (c) diagrama da condutividade da zircónia dopada com cálcio a 1662 (cinzento) e 1820 K (negro), com base em dados da literatura [26]. Os significados dos símbolos são apresentados no texto.

O resultado destes exercícios envolve gamas de pO_2 que excedem em muito as condições de aplicação dos sensores de zircónia. Tomando como referência condições mais próximas da realidade dos sensores pode-se obter um diagrama como o apresentado na Figura I.8-c. Neste caso o diagrama de condutividade refere-se mesmo a um material estudado em grande detalhe, a zircónia dopada com CaO (Ca-PSZ), e os valores usados para as condutividades parciais estão disponíveis na literatura.

Como foi referido e se pode verificar nestes diagramas de condutividade, em materiais como a Mg-PSZ (ou a Ca-PSZ) a concentração de transportadores de carga iónicos é determinada pelo teor de dopante, e portanto a condutividade iónica é constante. Contudo, as contribuições eletrónicas dependem de $pO_2^{-1/4}$ (tipo n) e $pO_2^{1/4}$ (tipo p). A zona central do diagrama é dominada pelo patamar iónico ou domínio iónico, e a sua extensão depende da temperatura e da concentração de dopante. Em alguma literatura sobre sensores de zircónia, onde é especialmente relevante o valor específico da pressão parcial de oxigénio correspondendo à igualdade entre a condutividade iónica e a condutividade tipo n, este limite (inferior) do domínio iónico é designado por $P_{(-)}$. Por analogia, o limite superior do domínio iónico é designado por $P_{(+)}$. Estes valores encontram-se devidamente indicados na Figura I.8-c.

A relação entre a condutividade iónica e a temperatura decorre das correspondentes dependências da concentração de defeitos (normalmente independente da temperatura) e da mobilidade iónica (ativada termicamente), e pode ser descrita pela relação:

$$\sigma T = A \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1.9a)$$

onde A é um fator pré exponencial, E_m a energia de migração e k a constante de Boltzman. Numa representação do tipo Arrhenius de $\ln(\sigma T)$ em função de $1/T$ o declive das curvas corresponde a $-E_m/k$ [23, 25]. É igualmente frequente expressar somente a variação da condutividade em relação à temperatura como:

$$\sigma = B \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.9b)$$

Note-se que neste caso se menospreza a dependência do fator pré-exponencial (B) em relação à temperatura, situação contrária ao verificado com a mobilidade dos defeitos iónicos. No segundo caso a energia envolvida (E_a) tem o significado estrito de uma energia de ativação, distinguindo-se da energia de migração de defeitos antes referida. Em gamas limitadas de temperatura os valores de E_m e E_a são normalmente próximos.

A relação entre a condutividade eletrónica e a temperatura pode ser mais complexa (por virtude da dependência das mobilidades dos defeitos eletrónicos) embora seja igualmente usual considerar dependências ativadas da temperatura. Uma vez que as contribuições eletrónicas tendem a aumentar mais depressa com a temperatura (maiores valores de energia de ativação), o domínio iónico vai-se tornando mais estreito e irá desaparecer a altas temperaturas.

No Anexo II retoma-se a análise dos diagramas de condutividade envolvendo já aspetos composicionais e microestruturais que neste momento seria prematuro discutir.

1.5. Propriedades elétricas da zircónia

Como foi anteriormente referido, a Mg-PSZ é um cerâmico complexo onde podem coexistir três fases. Nesta secção serão analisadas as propriedades elétricas da zircónia pura e dopada com MgO, com o objetivo de compreender melhor as relações entre as propriedades destes materiais.

Dos três polimorfos da zircónia, a fase de alta temperatura (cúbica) é a mais difícil de obter sem recurso a dopantes que estabilizem esta estrutura. De facto, não foram encontrados trabalhos que abordassem as propriedades elétricas de zircónia cúbica não dopada. Por este motivo nesta secção serão tratadas apenas as fases T e M, nominalmente puras. Para distinguir estes materiais (nominalmente puros) será usada a notação m-Zr e t-Zr.

Foi também realizada uma extensa recolha de resultados referentes a materiais tipo PSZ, principalmente Mg-PSZ. Atendendo à disponibilidade de informação sobre outras composições e sistemas potencialmente interessantes para sensores, foram ainda consideradas zircónias com dopantes di e trivalentes (e.g., Ca^{2+} , Y^{3+}). Completa esta análise um número limitado de composições envolvendo diferentes iões hospedeiros (e.g., Hf^{4+} ou Th^{4+}) e/ou estruturas tipo pirocloro e perovskite.

Todos os materiais considerados nesta revisão estão listados na Tabela I.2. A nomenclatura adotada tem por base a composição química e em fases. Em alguns casos (mesmo material estudado por diferentes autores) é inevitável a referência ao autor e ano de publicação dos dados, para facilitar o acesso à origem dos mesmos. Assim, o acrónimo 9MgPSZ (Y1986) corresponde a uma zircónia parcialmente estabilizada com 9% de MgO e a informação considerada encontra-se num artigo cujo primeiro autor é Yamada, publicado em 1986.

Tabela I.2- Lista de materiais considerados, incluindo composição, condições de sinterização, acrónimos e referências. A parte 1 incide sobre os materiais puros, a parte 2 sobre Mg-PSZ, a parte 3 sobre outros dopantes em zircónia e a parte 4 sobre outros sistemas com algumas afinidades químicas.

Parte 1

Tabela 1					
Composição		Acrónimo	Fases	Temperatura de sinterização	Ref.
Óxido base	Outros (% a menos que seja especificado)				
ZrO ₂	Hf-1,7% p/p	m-Zr (K1963)	M ⁽¹⁾	1400 °C	[27]
ZrO ₂	Ca+Mg-400 ppm	m-Zr (V1964)	M ⁽¹⁾	2000 °C	[28]
ZrO ₂	Ta<200 ppm; Nb<100 ppm	m-Zr (K1972)	M ⁽¹⁾	2200 °C	[29]
ZrO ₂	<1% p/p	m-Zr (M1996)	M ⁽¹⁾	1650 °C	[30]
ZrO ₂	Hf-1,7% p/p	t-Zr (K1963)	T ⁽²⁾	1400 °C	[27]
ZrO ₂	Ca+Mg-400 ppm	t-Zr (V1965)	T ⁽²⁾	1800-2100 °C	[31]
ZrO ₂	Fe-790 ppm; Al-125 ppm	t-Zr (M1966)	T ⁽²⁾	>T _{Melting}	[32]
ZrO ₂	n.r.	t-Zr (G1975)	T ⁽²⁾	n.r.	[33]
ZrO ₂	< 1% p/p	t-Zr (M1996)	T ⁽²⁾	1650 °C	[30]

Parte 2

Óxido base	Composição		Fases	Temperatura de sinterização	Ref.
	Outros (% a menos que seja especificado)	Acrônimo			
ZrO ₂	MgO-3,2	3,2MgPSZ	>90% p/p M	1650 °C	[30]
ZrO ₂	MgO-4,7	4,7MgPSZ	n.r.	1600 °C	[34]
ZrO ₂	MgO-5	5MgPSZ	n.r.	n.r.	[35]
ZrO ₂	MgO-5,1	5,1MgPSZ	62% p/p M	1650 °C	[30]
ZrO ₂	MgO-6	6MgPSZ	n.r.	n.r.	[36]
ZrO ₂	MgO-6,2	6,2MgPSZ	n.r.	1600 °C	[34]
ZrO ₂	MgO-6,8	6,8MgPSZ	57% p/p M	1650 °C	[30]
ZrO ₂	MgO-7	7MgPSZ	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾	n.r.	[37]
ZrO ₂	MgO-7,5	7,5MgPSZ	75% p/p M	1600 °C	[38]
ZrO ₂	MgO-7,6	7,6MgPSZ	n.r.	1600 °C	[34]
ZrO ₂	MgO-7,9	7,9MgPSZ	n.r.	1600 °C	[34]
ZrO ₂	MgO-8	8MgPSZ	51% p/p M	1650 °C	[30]
ZrO ₂	MgO-3% p/p (8,6)	8,6MgPSZ (V1988b)	C ⁽³⁾ (32% p/p) + T ⁽²⁾	n.r. (a)	[39]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (I1984)	C ⁽³⁾ (40% p/p) + T ⁽²⁾	n.r. (b)	[40]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (Y1986)	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾	n.r.	[26]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (V1988a)	C ⁽³⁾ (25% p/p) + T ⁽²⁾	n.r. (b)	[39]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (V1988c)	C ⁽³⁾ (25% p/p) + T ⁽²⁾	n.r. (b)	[41]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (N1992)	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾	n.r. (c)	[42]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (Y2013)	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾ + M ⁽¹⁾	1600 °C	[43]
ZrO ₂	MgO-3,4% p/p (9,7)	9,7MgPSZ (M1995)	8-67% p/p M	1600 °C	[44]
ZrO ₂	MgO-9,7	9,7MgPSZ (T1986)	M<15% p/p	1600 °C	[34]
ZrO ₂	MgO-11,4	11,4MgPSZ (T1986)	M<15% p/p	1600 °C	[34]
ZrO ₂	MgO-11,9	11,9MgPSZ (M1996)	16% p/p M	1650 °C	[30]
ZrO ₂	MgO-11,9	11,9MgPSZ (M1998)	28% p/p M	1600 °C	[38]
ZrO ₂	MgO-13,7	13,7MgFSZ (M1995)	C ⁽³⁾	1650 °C	[45]
ZrO ₂	MgO-13,7	13,7MgFSZ (M1996)	C ⁽³⁾	1650 °C	[30]
ZrO ₂	MgO-15	15MgPSZ	C ⁽³⁾ (95% p/p) + T ⁽²⁾	n.r. (b)	[40]

Parte 3

Composição		Acrônimo	Fases	Temperatura de sinterização	Ref.
Óxido base	Outros (%)				
ZrO ₂	CaO-8	8CaPSZ	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾ + M ⁽¹⁾	1830 °C	[46]
ZrO ₂	CaO-11	11CaPSZ (I1981a)	n.r.	n.r.	[47]
ZrO ₂	CaO-11	11CaPSZ (I1981b)	n.r.	n.r.	[48]
ZrO ₂	CaO-12	12CaPSZ	n.r.	n.r. (d)	[49]
ZrO ₂	CaO-13	13CaPSZ (J1979)	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾	n.r.	[37]
ZrO ₂	CaO-13	13CaPSZ (D1979)	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾	n.r.	[50]
ZrO ₂	CaO-14	14CaPSZ	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾	1700 °C	[51]
ZrO ₂	CaO-30	30CaSZ (T1964)	C ⁽³⁾ + CaZrO ₃	n.r.	[52]
ZrO ₂	CaO-30	30CaSZ (D2008)	C ⁽³⁾ + CaZrO ₃	n.r.	[50]
ZrO ₂	MgO-3,2; CaO-6,6	3,2Mg6,6CaPSZ	C ⁽³⁾ + T ⁽²⁾ + M ⁽¹⁾	1830 °C	[46]
ZrO ₂	MgO-4,7; CaO-11,3	4,7Mg11,3Ca84Zr	n.r.	n.r.	[53]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -1,4	1,4Y(2)98,6Zr	T ⁽²⁾	1300-1400 °C	[54]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -8	8Y(2)92Zr	n.r.	n.r.	[55]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -25	25Y(2)75Zr	C ⁽³⁾	1700 °C	[51]
ZrO ₂	HfO ₂ -35; Y ₂ O ₃ -25	35Hf25Y(2)40Zr	C ⁽³⁾	1700 °C	[56]

Parte 4

Composição		Acrônimo	Fases	Temperatura de sinterização	Ref.
Óxido base	Outros (%)				
HfO ₂	CaO-12	12Ca88Hf	n.r.	n.r.	[53]
HfO ₂	CaO-16,5	16,5Ca83,5Hf	M ⁽¹⁾ + C ⁽³⁾	1700 °C	[56]
HfO ₂	Y ₂ O ₃ -10	10Y(2)90Hf	M ⁽¹⁾ + C ⁽³⁾	1700 °C	[56]
HfO ₂	Y ₂ O ₃ -20	20Y(2)80Hf	C ⁽³⁾	1700 °C	[56]
HfO ₂	Gd ₂ O ₃ -35	35Gd(2)65Hf	Pyr ⁽⁴⁾	1700 °C	[56]
HfO ₂	ThO ₂ -8; Y ₂ O ₃ -12	8Th12Y(2)80Hf	C ⁽³⁾ +ThO ₂	2000 °C	[56]
ThO ₂	Y ₂ O ₃ -8	8Y(2)92Th	n.r.	n.r.	[57]
CaZrO ₃	CaO-45	45Ca55Zr	Per(o) ⁽⁵⁾	n.r.	[50]
CaZrO ₃	CaO-46	46Ca54Zr	Per(o) ⁽⁵⁾	n.r.	[53]
CaZrO ₃	CaO-47	47Ca53Zr	Per(o) ⁽⁵⁾	n.r.	[36]
CaZrO ₃	CaO-48	48Ca52Zr	Per(o) ⁽⁵⁾	n.r.	[50]
CaZrO ₃	CaO-50	50Ca50Zr	Per(o) ⁽⁵⁾	n.r.	[50]
CaZrO ₃	CaO-52	52Ca48Zr	Per(o) ⁽⁵⁾	n.r.	[53]
CaZrO ₃	CaO-54	54Ca46Zr	Per(o) ⁽⁵⁾	n.r.	[36]

⁽¹⁾ monoclinica; ⁽²⁾ tetragonal; ⁽³⁾ cúbica (fluorite); ⁽⁴⁾ pirocloro; ⁽⁵⁾ perovskite (ortorrômbica), geralmente com a provável presença de uma fase secundária quando a razão atômica Ca/Zr é diferente de 1; n.r. - não relatado; (a) *Corning*; (b) *Nippon Kagaku Tokyo Co. Ltd.*; (c) *Nikkato*; (d) *Nippon Chem. Cer. Co. Ltd.*

1.5.1. Zircónia não dopada

A Figura I.9-a mostra alguns resultados de medidas de condutividade a baixa temperatura envolvendo as fases T e M nominalmente puras, onde é clara a existência de dois níveis diferentes de condutividade e uma mudança brusca com a transição de fase, com substancial aumento de condutividade na transição M para T. Recorde-se que esta transição de fases envolve também uma alteração no modelo de coordenação e energia de ligação. Isto parece sugerir que a formação e mobilidade de defeitos na fase T é energeticamente mais favorável.

Na Figura I.9-b e c são apresentados valores de condutividade em condições isotérmicas, em função de pO_2 . Verifica-se que autores distintos reportam valores absolutos também eles distintos. Estas discrepâncias podem estar relacionadas com fatores experimentais como o uso de técnicas cc (corrente contínua) ou ca (corrente alterna), natureza dos elétrodos (somente pressão com disco metálico ou pintura), níveis de pureza dos materiais ou detalhes microestruturais (não definidos).

Observando a forma das curvas que traduzem a dependência de pO_2 para a m-Zr, constata-se que a condutividade é mais alta para valores extremos (altos e baixos) de pO_2 . Na linha do anteriormente referido, este comportamento pode ser entendido como correspondendo a regiões onde predomina a condutividade tipo p e tipo n, respetivamente. Entre os domínios n e p vê-se um patamar de condutividade que poderá ser iónica ou tão-somente corresponder à transição entre as regiões n e p. No caso da t-Zr apenas são observadas muito pequenas variações de condutividade para valores extremos de pO_2 . Este resultado coincide com o que seria expectável para um material dominado por um dopante aceitador, sugerindo uma condutividade predominantemente iónica.

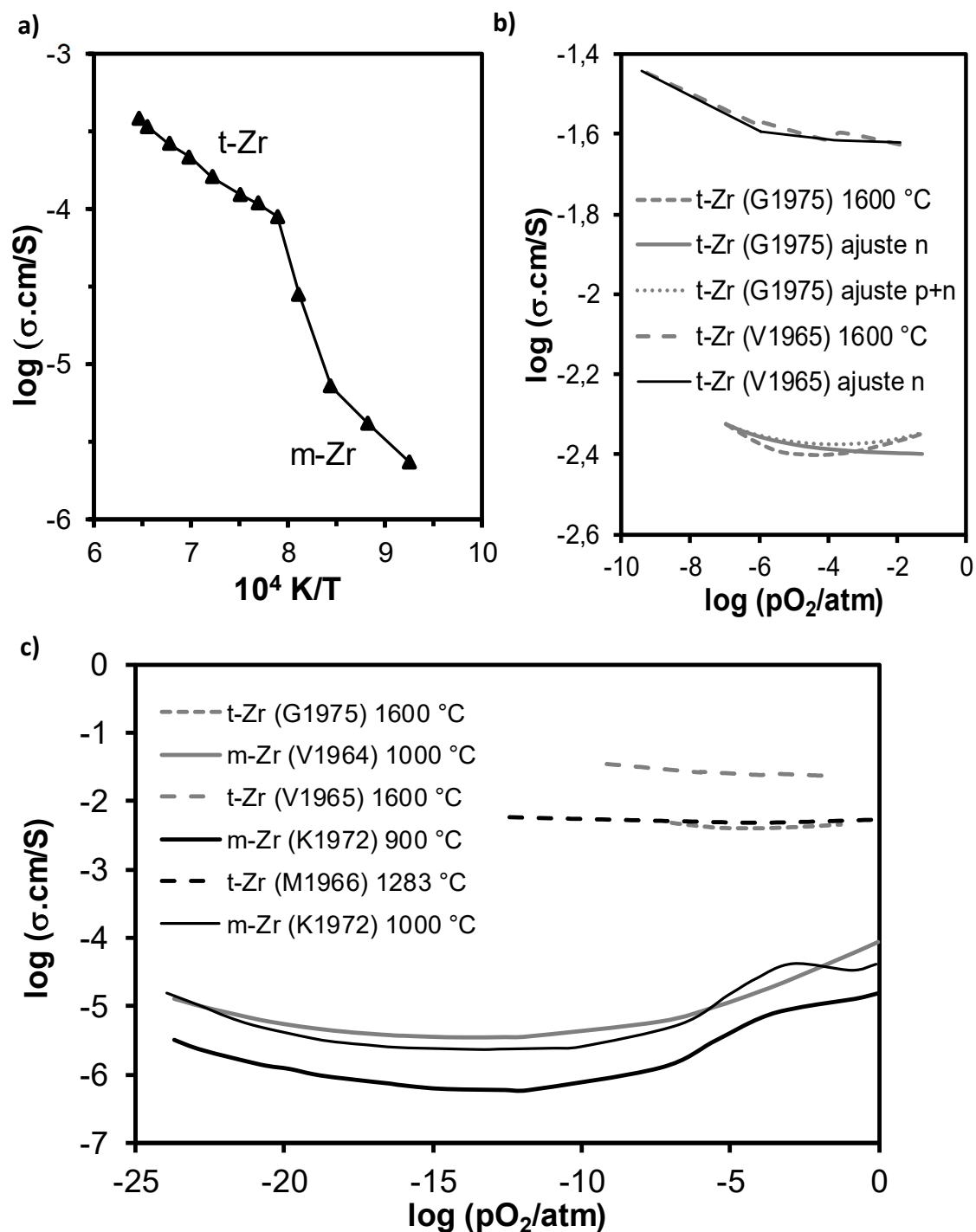


Figura I.9- a) Representação do tipo Arrhenius da condutividade das fases M e T não dopadas [30]; b) detalhe de c), com dependência tipo log-log da condutividade em função de pO_2 para a zircónia nominalmente pura, a 1600 °C, com exemplos de ajuste dos resultados considerando as contribuições do tipo n e p; c) dependência tipo log-log da condutividade em função de pO_2 para a zircónia nominalmente pura a diferentes temperaturas (indicadas na legenda do gráfico). Valores recolhidos de diversas fontes bibliográficas (Tabela I.2).

O declive das curvas de condutividade nos resultados apresentados na Figura I.9-b e c merece ser comentado. Para além do valor típico ($\pm 1/4$) anteriormente mencionado, há também referências a valores como $1/5$ ou $1/6$, considerados como consequência somente de defeitos intrínsecos [27–29, 31–33, 58]. No entanto, no caso da t-Zr as variações são tão pequenas que se torna difícil definir o declive com rigor, podendo corresponder a um modelo de defeitos que não o da zircónia pura. De facto, são relatados elevados níveis de impurezas em algumas amostras, em alguns casos do tipo aceitador (Ca, Mg, Al, etc.), atingindo mesmo 1000 ppm.

A partir destes resultados, e assumindo defeitos extrínsecos como dominantes, é possível estimar as componentes da condutividade iónica e eletrónica [59]. A condutividade do tipo p, significativa somente a elevadas pO_2 , tem uma expressão sempre pouco relevante na condutividade total a baixas pO_2 . Esta observação tem implicações no modelo de comportamento de um sensor a alta temperatura e em condições redutoras, como se verá mais adiante.

No caso da t-Zr verifica-se uma maior energia de ativação para a condutividade do tipo n em relação à condutividade iónica. Mais controversos são os valores obtidos para a m-Zr. Embora com base num número restrito de resultados, estes indicariam que a energia de ativação da condutividade iónica e eletrónica estão dentro da mesma ordem de grandeza. Tendo isto em conta e atendendo à elevada temperatura de operação de um sensor de oxigénio (normalmente acima da transição M para T) o papel da m-Zr será no essencial menosprezado, dando-se maior relevância à t-Zr.

1.5.2. Zircónia dopada

Na Mg-PSZ a composição química, composição em fases e microestrutura, que são determinantes no comportamento elétrico, estão fortemente relacionadas e a sua contribuição não pode ser isolada. Ainda assim estes três aspetos serão tentativamente abordados em separado, no sentido de comentar o seu potencial impacto na condutividade.

1.5.2.1. Mg-PSZ: papel da concentração do dopante na condutividade

A principal razão para a revisão da informação publicada sobre zircónia pura teve por base a presunção de um papel relevante da fase T na Mg-PSZ e a relação até agora descurada entre a performance das fases puras e da Mg-PSZ. Note-se que a baixa temperatura a solubilidade do MgO na zircónia é muito reduzida e isto aponta para o possível relevo do papel destas fases puras em comportamentos de baixa temperatura da Mg-PSZ ou em processos de aquecimento rápido em que a solubilização do MgO é incompleta.

Na Figura I.10a são comparados os valores de $P_{(-)}$ de alguns exemplos de Mg-PSZ, na gama de composições entre os 9 (claramente PSZ) e os 15% MgO (perto da FSZ). Os dados de condutividade iónica e eletrónica obtidos na secção anterior sobre a zircónia pura foram convertidos em valores de $P_{(-)}$ para possibilitar a comparação com os restantes dados sobre a Mg-PSZ, normalmente disponíveis neste formato. Como guia foi ainda adicionada ao gráfico a linha da pO_2 de equilíbrio para o par Cr/Cr_2O_3 , que corresponde ao material de elétrodo mais utilizado em sensores. A altas temperaturas esta linha situa-se entre os dois grupos de resultados, Mg-PSZ e t-Zr. Atendendo ao significado físico de $P_{(-)}$, pode considerar-se a t-Zr não dopada um condutor essencialmente eletrónico nesta gama de temperaturas e pressões de oxigénio ($P_{(-)}$ da t-Zr é normalmente superior ao valor da pressão de equilíbrio do par Cr/Cr_2O_3). Por sua vez, a Mg-PSZ é essencialmente um condutor iónico nestas mesmas condições. A acentuada mudança de comportamento entre a t-Zr e a m-Zr é destacada na Figura I.10b.

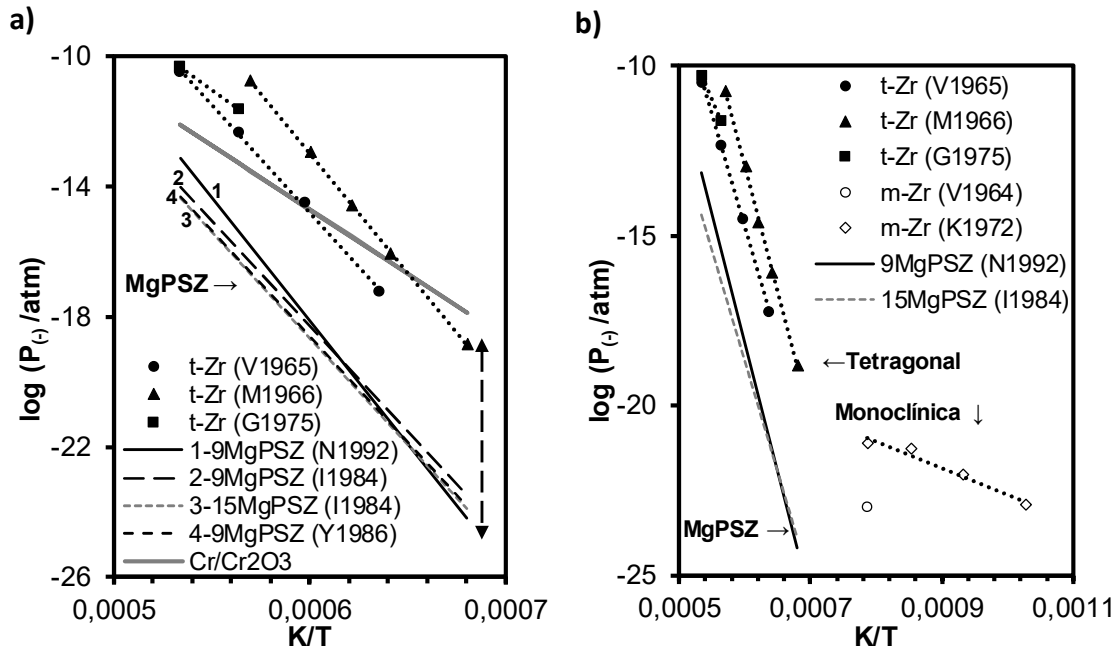


Figura I.10- Representação do $\log P_{(-)}$ em função do inverso da temperatura para materiais distintos de Mg-PSZ (só linhas). Os valores estimados para a t-Zr e m-Zr são representados por símbolos e linhas ponteadas. É também incluído no gráfico a pO_2 de equilíbrio do par Cr/Cr₂O₃. Em b) destaca-se o comportamento da m-Zr face às outras composições. As fontes de informação podem ser encontradas na Tabela I.2.

Na Figura I.10 é possível verificar um substancial paralelismo ente os resultados da t-Zr e da Mg-PSZ, constatação original no quadro da bibliografia consultada. Os declives muito semelhantes das linhas (que se traduzem em energias de ativação e processos subjacentes idênticos) parecem também confirmar que as propriedades relatadas da t-Zr não dopada são de facto dominadas por impurezas.

Tendo em vista uma análise mais do que qualitativa, e tendo em conta que $P_{(-)}$ corresponde à condição em que a condutividade iónica e eletrónica são iguais, para um material monofásico isto implica que:

$$[V_{O}^{\bullet}].\mu_{V_{O}^{\bullet}}.2e=n.\mu_n.e \quad (1.10)$$

expressando como de costume as condutividades iónica e eletrónica em função da concentração de defeitos, mobilidade e carga do defeito correspondente. Também na linha do anteriormente referido, nos materiais dopados com magnésio como dopante (Mg_{Zr}'') o balanço de carga é conseguido através da concentração de lacunas de oxigénio:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [Mg_{Zr}^{\bullet\bullet}] \quad (1.11)$$

As reações de formação de defeitos, bem como as respectivas constantes de equilíbrio foram já referidas anteriormente (equações 1.2 e 1.3). Combinando a equação 1.3 e 1.10 com a condição imposta pela definição de $P_{(-)}$ ($\sigma_i = \sigma_n$), e considerando dois níveis distintos de dopante ($Mg_{Zr,1}^{\bullet\bullet}$ e $Mg_{Zr,2}^{\bullet\bullet}$), obtém-se a seguinte relação para os correspondentes valores de $P_{(-),i}$ ($i=1$ ou 2)

$$P_{(-),2} = \left(\frac{Mg_{Zr,1}^{\bullet\bullet}}{Mg_{Zr,2}^{\bullet\bullet}} \right)^6 \cdot P_{(-),1} \quad (1.12)$$

A equação 1.12 indica que $P_{(-)}$ deveria decrescer 6 ordens de grandeza quando o teor de dopante aumenta uma ordem de grandeza. A dimensão da dupla seta vertical na Figura I.10 corresponde exatamente a 6 ordens de grandeza em $P_{(-)}$ e mostra que os conjuntos de dados Mg-PSZ e t-Zr estão próximos desta condição. Um valor de $P_{(-)}$ significativamente mais baixo para o 9Mg-PSZ em relação à t-Zr poderia ser facilmente explicado uma vez que existe mais de uma ordem de grandeza de diferença entre concentrações de impurezas/dopantes. Contudo, outras razões podem ser invocadas para explicar esta diferença. Uma delas é que o modelo assumido, envolvendo defeitos diluídos (baixa concentração global de defeitos), não se aplica aqui, como acontece em muitos eletrólitos quando o teor de dopante excede níveis moderados [60, 61]. Contudo, a equação 1.12 também é obtida cancelando os termos de mobilidade dos defeitos e as respectivas constantes de equilíbrio, o que pode ser válido apenas para uma determinada estrutura e desprezando o efeito da concentração de defeitos na mobilidade. Independentemente das muitas reservas que se podem colocar relativamente ao modelo de tratamento de informação antes assumido aponta-se aqui a potencial importância da fase T na condutividade global de uma Mg-PSZ. Neste material a condutividade iónica pode exceder a condutividade eletrónica de forma algo surpreendente, mesmo na presença de baixas concentrações de impurezas/dopantes (ver Anexo II).

1.5.2.2. Mg-PSZ: papel do teor de fases na condutividade

Olhar para o efeito da composição química (teor de MgO) na condutividade sem considerar as fases existentes e a respetiva proporção, tem claramente limitações. A Figura I.11 mostra que para a composição 9Mg-PSZ o teor de MgO na fase T é praticamente constante (cerca de 1%), enquanto na fase C se prevêem oscilações entre 10-13% de MgO no arrefecimento de 1600 até 1400 °C. A composição em fases também varia, no caso da fase C entre 85 e 65% e entre 15 e 35% no caso da T. Se as fases T e C fossem significativamente diferentes seria expectável ter descontinuidades na condutividade ao atravessar a temperatura eutectóide. Não obstante, em muitos trabalhos sobre $\log P_{(-)}$ versus $1/T$ é possível observar um declive único na gama de temperaturas de 1200-1600 °C, como se mostra na Figura I.10 e na Figura I.12 para diferentes Mg-PSZ.

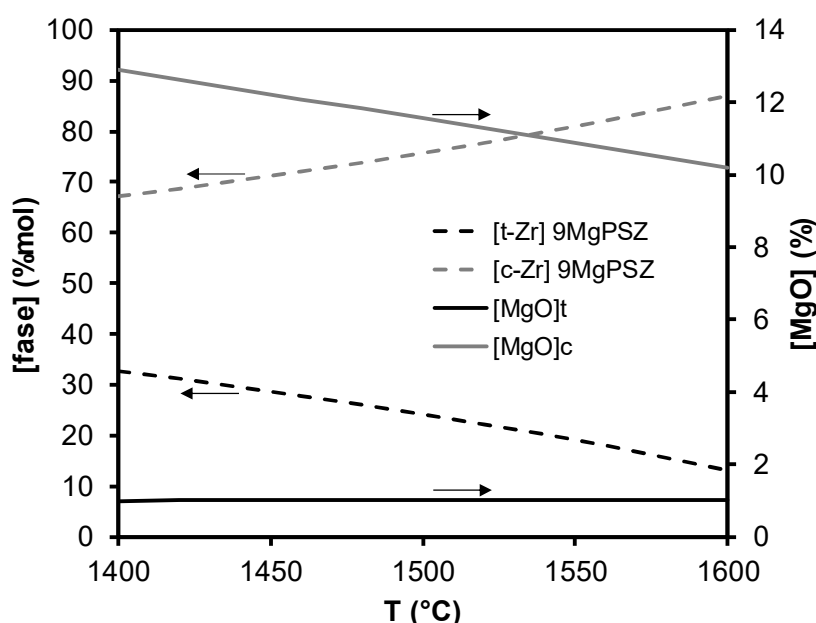


Figura I.11- Percentagens molares estimadas em equilíbrio das fases C e T ([C] e [T]) na 9Mg-PSZ e correspondente teor de MgO ([MgO]c e [MgO]t), na gama de temperaturas de 1400 a 1600 °C (estimado a partir do diagrama de fases, Figura I.4).

A discussão anterior assumiu uma condição próxima do equilíbrio termodinâmico acima da temperatura eutectóide, com a performance da Mg-PSZ correspondendo a uma mistura simples das propriedades individuais das fases T e C. No entanto, a transformação $C \leftrightarrow T$ é difusiva e lenta, motivo pelo qual muitos materiais tipo Mg-PSZ possuem quantidades significativas de fase C até à temperatura ambiente.

Por conseguinte, a tendência quase monótona de $P_{(-)}$ com a temperatura pode apenas indicar um desvio das condições de equilíbrio. De facto, as medições têm que ser realizadas num curto espaço de tempo, devido às condições exigentes em que são realizadas (altas temperaturas, condições redutoras, frequentes vezes na presença de metais fundidos). Nestas circunstâncias a conversão $C \rightarrow T$ pode ser incompleta e a composição de fases manter-se praticamente constante ao longo dos ensaios.

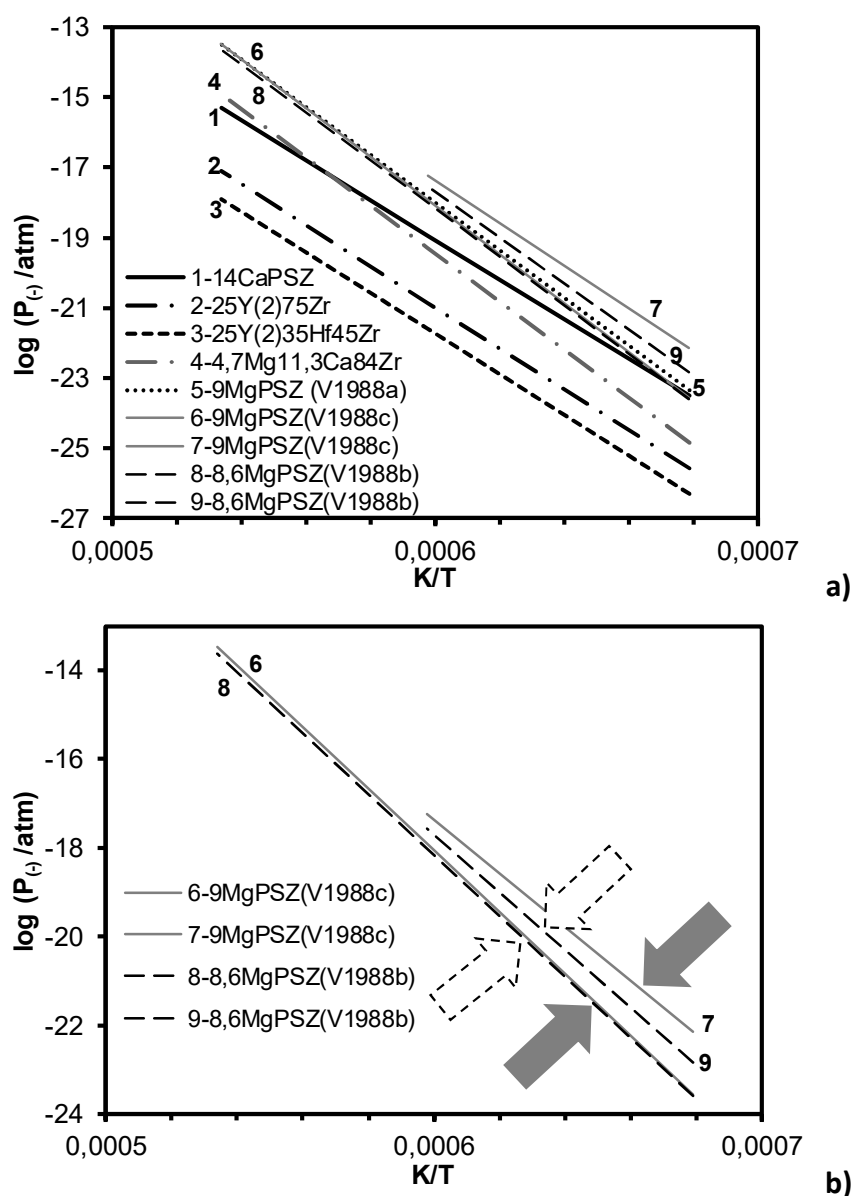


Figura I.12- Dependência do $\log P_{(-)}$ em relação ao inverso da temperatura absoluta ($1/T$): a) para diferentes eletrólitos; b) detalhe onde se destacam valores obtidos para temperaturas abaixo do eutectóide para a 9MgPSZ. As fontes desta informação podem ser encontradas na Tabela I.2.

Como complemento desta discussão importa referir que alguns trabalhos realmente referem comportamentos transientes em medidas de $P_{(-)}$, ou sugerem diferentes declives nesta gama de temperaturas [39–41]. Um desses exemplos é mostrado em detalhe na Figura I.12, já mencionada, incluindo alguns resultados adicionais. Aqui é sugerida uma gama de valores de $P_{(-)}$ para dois materiais específicos. Para temperaturas abaixo do eutectóide, os valores de $P_{(-)}$ ultrapassam os valores obtidos por extrapolação dos comportamentos de altas temperaturas. Isto indica que a condutividade iónica será relativamente menor ou que a condutividade tipo-n é mais elevada a altas temperaturas. Ainda assim, as diferenças são pequenas.

O valor relativo da condutividade das fases T e C foi discutido algumas vezes na literatura, em todos os casos admitindo que a condutividade da fase T é superior. A Figura I.13 mostra dois exemplos de resultados de condutividade de Mg-PSZ em função da temperatura [34]. Para a 4,7MgPSZ pode observar-se uma forte histerese entre aquecimento e arrefecimento. Este material está próximo da composição do campo T monofásico, o que deve indicar que a fase T é predominante. Por outro lado, para a composição 11,4MgPSZ a fase C deve ser predominante. Ora os resultados da Figura I.13 mostram que a condutividade mais alta é observada em amostras com menor teor de dopante, naturalmente mais ricas na fase T.

A confirmação da importância da fase T em ambos os materiais pode também ser constatada pela diferença na histerese. Verifica-se que esta é residual na amostra com maior teor de fase C e acentuada para a amostra com menor teor de dopante, mais rica em fase T. Esta diferença entre comportamentos coincide com a transformação $M \leftrightarrow T$, estando assim ausente quando a fase T se encontra presente em teor reduzido.

Observando a dependência isotérmica da condutividade em função da composição (Figura I.13-b) a tendência atrás descrita é confirmada. Composições com teores de dopante extremos (dentro do domínio das PSZ), revelam níveis de condutividade semelhantes, com algum benefício para os materiais com mais baixo teor de dopante. A dependência da condutividade do teor de dopante não é de todo linear.

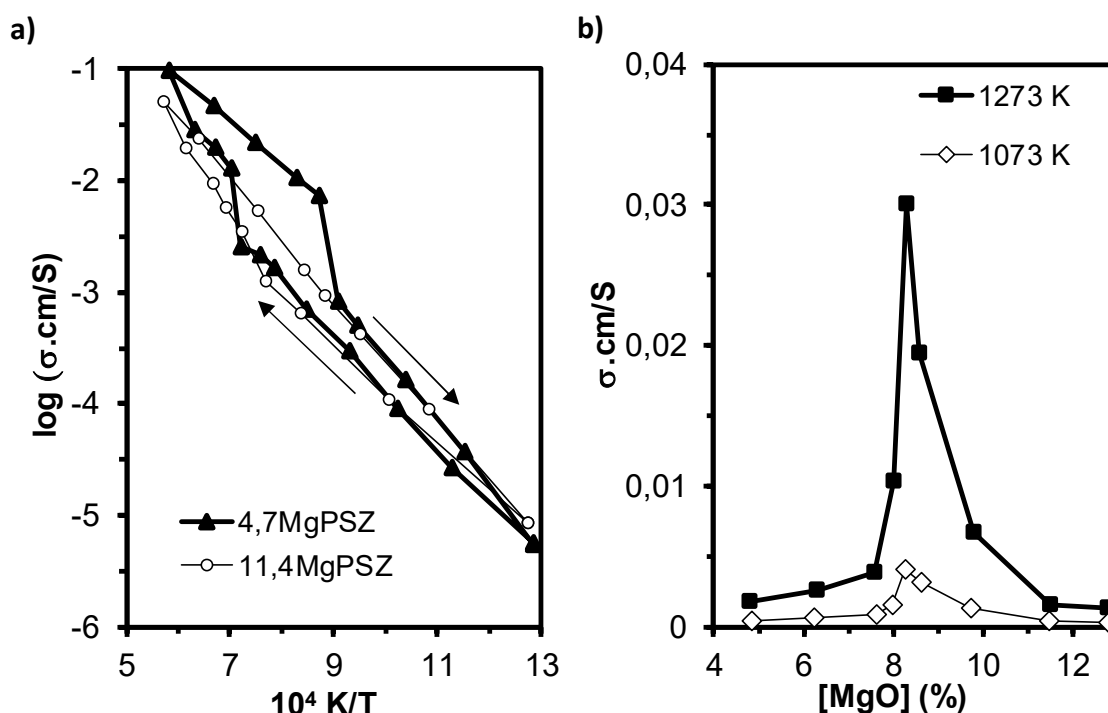


Figura I.13- a) Dependência do $\log \sigma$ em relação ao inverso da temperatura absoluta ($1/T$) para duas Mg-PSZ (as setas indicam a sequência das temperaturas durante as medições); b) dependência da condutividade da composição, em condições isotérmicas. Adaptado de [34].

1.5.2.3. Mg-PSZ: papel de efeitos microestruturais na condutividade

A Figura I.10 mostrou que o desempenho da 15MgPSZ dificilmente se distingue da 9MgPSZ. Isso surpreende considerando os distintos níveis de dopante e composição de fases. Também na análise da dependência isotérmica da condutividade, os valores máximos foram obtidos para composições intermédias, aparecendo também como picos localizados. A dependência da condutividade face ao teor de dopante observada em muitos eletrólitos de tipo fluorite não é observada aqui [60, 61]. A condutividade aumenta quase uma ordem de grandeza enquanto a concentração de dopante aumenta de um fator de apenas duas vezes, seguida de uma diminuição igualmente acentuada. Esta situação, longe de trivial, recomenda alguma atenção em relação a possíveis efeitos microestruturais.

Como primeiro comentário, não temos indicação clara sobre a porosidade da maioria das amostras. No entanto, as amostras dopadas com MgO geralmente apresentam maior densificação do que os materiais não dopados [30]. Isso significa que

qualquer vantagem provável da condutividade em relação à densificação deve ser encontrada para materiais mais próximos do campo C. A densificação dificilmente é uma questão crítica.

Pelo contrário, devemos lembrar que as microestruturas típicas da Mg-PSZ incluem grandes grãos de fase C geralmente cercados por regiões M. Os grãos de fase C também estão fortemente povoados por precipitados aciculares das fases T e/ou M, situação representada esquematicamente na Figura I.14. A maioria destes precipitados é formada no arrefecimento. Como os coeficientes de expansão térmica das fases C, T e M são diferentes [4, 22, 62], isso significa que regiões de interface/interfase defeituosas e sob tensão podem ser imensas nesses materiais. Essas regiões podem oferecer caminhos iônicos favoráveis, de acordo com informações obtidas com materiais envolvendo grandes densidades de deslocamentos ou em heteroestruturas [63–65].

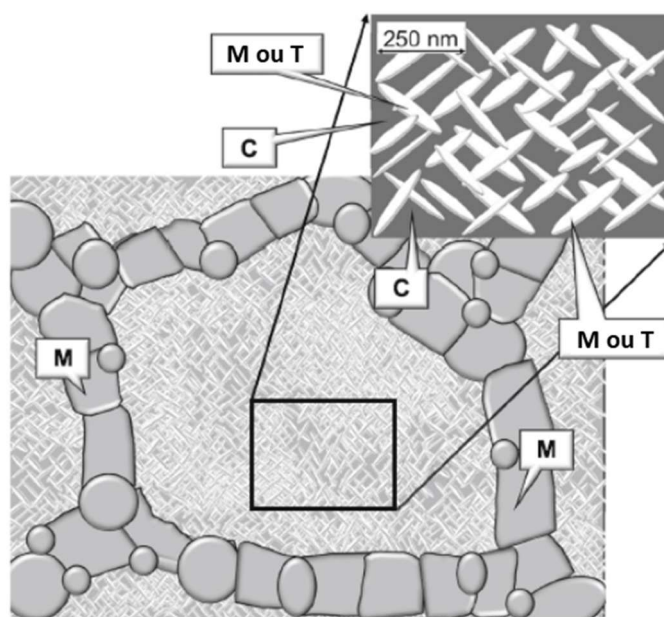


Figura I.14- Esquema de uma microestrutura típica de uma Mg-PSZ com precipitados aciculares (de fase T ou M) dispersos dentro de grãos grandes de fase C. São também representadas regiões de fase M a rodear os grãos de C. Adaptado de [4, 66].

Para baixas concentrações de dopante (<5% MgO), os grãos de fase C estão dispersos, dificilmente percolando. Para grandes concentrações de dopante (10-15% de MgO), os grãos de fase C dominam e as fases T/M tendem a desaparecer. Os conteúdos de dopante intermédios oferecem as características microestruturais únicas requeridas

para que regiões tensionadas possam percolar, oferecendo possivelmente caminhos iônicos ideais. Isso poderia explicar a dependência tipo pico da condutividade em relação à concentração de dopantes observada nestes materiais. Este tipo de efeito desviaria o desempenho de uma previsão com base em efeitos diretos da composição ou de uma mistura simples de propriedades das fases constituintes. Este efeito pode ser preservado no arrefecimento, pois as mudanças de fase são lentas, explicando-se assim o desempenho relativamente bom da 9MgPSZ em relação à 15MgPSZ.

Em resumo, considerando exclusivamente resultados publicados, podemos sugerir razões plausíveis para o desempenho paralelo da t-Zr e da Mg-PSZ, para o comportamento quase indiscernível da 9MgPSZ relativamente à 15MgPSZ, e para a dependência linear de $\log P_{(-)}$ versus $1/T$. Também podemos especular sobre os motivos da dependência invulgar da condutividade relativamente à composição. No entanto, devemos acentuar que a composição química não pode explicar tudo. Sem um conhecimento claro da composição de fases real, porosidade e outras características microestruturais de todos os materiais, a análise comparativa entre conjuntos distintos de dados tem limitações óbvias. A possibilidade de alterar características de materiais com composições químicas similares deve estar sempre presente. Como exemplo, a 500 °C, a dependência de condutividade face ao teor de dopante mostrou um crescimento contínuo entre a 3,2MgPSZ e a 13,7MgPSZ [30], comportamento distinto do antes relatado. Mesmo assim a condutividade de amostras fortemente dopadas ultrapassou largamente o que poderia ser esperado de um efeito simples de concentração de defeitos, com uma duplicação do teor de dopante (6,8 a 13,7% molar de MgO) a ser responsável por um aumento de condutividade de uma ordem de grandeza [30]. Neste caso pode-se invocar o papel de tratamentos térmicos prolongados (800 ° C, 15 h) durante a cura dos elétrodos como potencial responsável por uma alta conversão da fase T (condutora) em fase M (isolante), sendo que esta última geralmente excedia 50% em volume. Estes aspetos devem ser tidos em consideração, uma vez que impedem uma comparação direta entre conjuntos de resultados. No Anexo II retoma-se a questão da complexidade da microestrutura elétrica da Mg-PSZ.

1.5.2.4. Materiais alternativos

A Figura I.12 deve ser considerada novamente para a análise de outros sistemas além da Mg-PSZ. Os dopantes CaO e Y₂O₃ são ligeiramente mais eficazes do que o MgO para baixar os valores de P₍₋₎. Isso pode dever-se à maior condutividade iónica da Ca-PSZ relativamente à Mg-PSZ (ver Tabela I.3). Os materiais com um grande conteúdo de Y também mostram um desempenho bastante positivo, principalmente a alta temperatura, com valores de P₍₋₎ até 4 ordens de grandeza inferiores aos da Mg-PSZ (Tabela I.4).

Tabela I.3- Condutividade (σ) a 1600 °C e energias de ativação (E_a) para diferentes eletrólitos (a t-Zr foi incluída como referência).

Óxido de base	Dopantes (%)	Acrónimo	σ .cm/S	E_a /eV	Ref
ZrO ₂	n.r.	t-Zr (G1975)	$4,6 \times 10^{-3}$	-	[33]
ZrO ₂	CaO-50	50Ca50Zr	$5,1 \times 10^{-3}$	2,25	[50]
ZrO ₂	CaO-48	48Ca52Zr	$2,8 \times 10^{-2}$	1,37	[50]
ZrO ₂	CaO-54	54Ca46Zr	$3,0 \times 10^{-2}$	1,74	[36]
ZrO ₂	CaO-52	52Ca48Zr	$5,6 \times 10^{-2}$	2,30	[53]
ZrO ₂	CaO-45	45Ca55Zr	$5,8 \times 10^{-2}$	1,34	[50]
ZrO ₂	CaO-46	46Ca54Zr	$5,8 \times 10^{-2}$	2,02	[53]
ZrO ₂	CaO-47	47Ca53Zr	$7,0 \times 10^{-2}$	1,92	[36]
ZrO ₂	MgO-5	5MgPSZ	$1,3 \times 10^{-1}$	0,67	[35]
ZrO ₂	MgO-7	7MgPSZ	$1,3 \times 10^{-1}$	0,67	[37]
ThO ₂	Y ₂ O ₃ -8	8Y(2)92Th	$1,4 \times 10^{-1}$	1,00	[37]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (N1992)	$1,6 \times 10^{-1}$	-	[42]
HfO ₂	CaO-12	12Ca88Hf	$2,6 \times 10^{-1}$	1,43	[53]
ZrO ₂	CaO-30	30CaSZ	$3,2 \times 10^{-1}$	1,33	[50]
ZrO ₂	CaO-12	12CaPSZ	$3,9 \times 10^{-1}$	1,25	[49]
ZrO ₂	MgO-4,7; CaO-11,3	4,7Mg11,3Ca84Zr	$6,0 \times 10^{-1}$	0,68	[53]
ZrO ₂	CaO-13	13CaPSZ (J1979)	$6,0 \times 10^{-1}$	0,68	[37]
ZrO ₂	CaO-13	13CaPSZ (D2008)	$6,0 \times 10^{-1}$	0,72	[50]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -8	8Y(2)92Zr	$6,0 \times 10^{-1}$	0,70	[55]

Os elevados teores de Y aqui considerados (25% molar) excedem o nível usual para a condutividade máxima da YSZ, obtido para valores perto de 8% molar. Isso pode indicar que o efeito benéfico em $P_{(-)}$ se deve principalmente a uma concentração decrescente de defeitos eletrônicos e condutividade correspondente, em vez de refletirem uma maior condutividade iônica. De fato, a dependência de n relativamente à concentração de dopante pode ser obtida novamente combinando a condição de eletroneutralidade ($2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = [Y_{Zr}']$) com a constante de equilíbrio de formação de defeitos K_1 (eq. 1.3), o que origina a pO_2 constante:

$$n_2 = \left(\frac{[Y_{Zr,1}']}{[Y_{Zr,2}']} \right)^{1/2} \times n_1 \quad (1.13)$$

onde os índices 1 e 2 indicam dois níveis distintos de dopante. Isso significa que o teor de dopante determina diretamente a concentração de defeitos iônicos sendo menor o aumento relativo da concentração de defeitos eletrônicos. Este resultado é particularmente interessante se considerarmos que a condutividade iônica da 9MgPSZ é superior à da 8Y(2)92Zr a alta temperatura ($> 1300^\circ \text{C}$), invertendo-se a condição de baixa temperatura devido a uma maior energia de ativação da primeira composição.

Dos resultados apresentados nestas tabelas, incluindo também materiais baseados em HfO_2 (fluorite) e ThO_2 (fluorite), pode-se concluir que em geral estes mostram um desempenho positivo em relação à Mg-PSZ. Isso explica a utilização de ThO_2 em revestimentos para melhorar o desempenho dos sensores de Mg-PSZ. O pirocloro baseado em HfO_2 e Gd_2O_3 não mostra nenhum benefício óbvio em relação aos demais materiais à base de háfnia. Os materiais à base de $CaZrO_3$ (perovskites) são exemplos interessantes em que uma condutividade iônica modesta combinada com uma condutividade eletrônica ainda mais modesta produz alguns dos valores de $P_{(-)}$ mais baixos encontrados na literatura.

Tabela I.4- Valores de $P(-)$ a 1600 °C para alguns materiais selecionados (a t-Zr foi também incluída como referência).

Óxido base	Dopantes ou impurezas (% salvo indicação)	Acrônimo	$P(-)$ a 1600 °C (atm)	Ref.
ZrO ₂	n.r.	t-Zr (G1975)	$4,8 \times 10^{-11}$	[33]
ZrO ₂	Ca+Mg-400 ppm	t-Zr (V1965)	$3,2 \times 10^{-11}$	[31]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (N1992)	$7,1 \times 10^{-14}$	[42]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (V1988a)	$3,4 \times 10^{-14}$	[39]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (V1988c)	$3,1 \times 10^{-14}$	[41]
ZrO ₂	MgO-8,6	8,6MgPSZ (V1988b)	$2,4 \times 10^{-14}$	[39]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (I1984)	$9,1 \times 10^{-15}$	[40]
ZrO ₂	MgO-15	15MgPSZ (I1984)	$4,2 \times 10^{-15}$	[40]
ZrO ₂	MgO-9	9MgPSZ (Y1986)	$3,2 \times 10^{-15}$	[26]
ZrO ₂	MgO-4,7; CaO-11,3	4,7Mg11,3Ca84Zr	$1,2 \times 10^{-15}$	[53]
ZrO ₂	CaO-13	13CaPSZ (J1979)	$1,2 \times 10^{-15}$	[36]
ZrO ₂	CaO-11	11CaPSZ (I1981b)	$1,0 \times 10^{-15}$	[48]
ZrO ₂	CaO-15	15CaPSZ	$7,4 \times 10^{-16}$	[40]
ZrO ₂	MgO-6	6MgPSZ (J1977)	$5,2 \times 10^{-16}$	[36]
ZrO ₂	MgO-5	5MgPSZ	$5,2 \times 10^{-16}$	[55]
ZrO ₂	MgO-7	7MgPSZ (J1979)	$5,1 \times 10^{-16}$	[53]
ZrO ₂	CaO-14	14CaPSZ	$4,8 \times 10^{-16}$	[51]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -10	10Y(2)90Zr	$4,2 \times 10^{-16}$	[55]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -8	8Y(2)92Zr	$4,0 \times 10^{-16}$	[55]
HfO ₂	CaO-16,5	16,5Ca83,5Hf	$9,1 \times 10^{-18}$	[53]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -25	25Y(2)75Zr	$7,9 \times 10^{-18}$	[51]
HfO ₂	Y ₂ O ₃ -10	10Y(2)90Hf	$7,8 \times 10^{-18}$	[56]
HfO ₂	Gd ₂ O ₃ -35	35Gd(2)65Hf	$2,0 \times 10^{-18}$	[56]
CaZrO ₃	CaO-52	52Ca48Zr	$1,5 \times 10^{-18}$	[53]
CaZrO ₃	CaO-46	46Ca54Zr	$1,4 \times 10^{-18}$	[53]
ThO ₂	Y ₂ O ₃ -8	8Y(2)92Th	$1,2 \times 10^{-18}$	[36]
ZrO ₂	HfO ₂ -35, Y ₂ O ₃ -25	35Hf25Y(2)40Zr	$1,2 \times 10^{-18}$	[56]
HfO ₂	ThO ₂ -8, Y ₂ O ₃ -12	8Th12Y(2)80Hf	$2,3 \times 10^{-19}$	[56]
HfO ₂	Y ₂ O ₃ -20	20Y(2)80Hf	$1,4 \times 10^{-19}$	[56]

Os resultados antes analisados mostram ainda que não existe uma tendência especial em relação à estrutura, mas os óxidos com base em catiões do grupo VIB (que não a ZrO_2), tendem a ter valores de $P_{(-)}$ mais baixos. Atendendo à superior condutividade iónica da zircónia relativamente a estes sistemas, isto significa que estes materiais possuem muito baixas condutividades eletrónicas.

Os anteriores resultados mostram também que os domínios iónicos de todos os materiais considerados são limitados, nenhum deles atingindo um nível confortável para garantir o desempenho ideal do sensor a altas temperaturas e em condições muito redutoras. Assim, a seleção de materiais deve basear-se em outros aspetos, nomeadamente na resistência ao choque térmico, problema principal no desempenho de um sensor.

1.5.3. Comportamento ideal/não ideal

Até agora dedicou-se especial atenção à relação entre condutividade iónica e eletrónica, e respetivas dependências da pressão parcial de oxigénio e da temperatura. Em termos de aplicações destes materiais em sensores é essencial conhecer a relação entre estas propriedades e o sinal do sensor, que consiste na diferença de potencial elétrico entre as duas faces do material usado como eletrólito.

A diferença de potencial em circuito aberto (V_o) observada num condutor misto (iónico e eletrónico) quando exposto a um gradiente de pressão parcial de oxigénio pode ser calculada pela relação:

$$V_o = \frac{RT}{4F} \int t_i d(\ln pO_2) \quad (1.14)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, F a constante de Faraday, T a temperatura absoluta e t_i o número de transporte iónico (razão entre a condutividade iónica e total). Para eletrólitos puros ($t_i \approx 1$) o cálculo do integral indicado na equação (1.14) conduz à normalmente designada equação de Nernst (equação (1.15)).

$$V_o = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_H}{P_L} \quad (1.15)$$

onde P_H e P_L são as pressões parciais de oxigénio em equilíbrio com os elétrodos da célula eletroquímica. Em sensores uma delas é usada normalmente como referência (geralmente P_H) e a outra a desconhecida (P_L). Esta relação serve para a generalidade das condições de aplicação de sensores de oxigénio. Conhecidos P_H e T , qualquer leitura de V_o será uma medida de P_L [41, 67–69].

Contudo, como foi anteriormente referido, para materiais à base de zircónia a condutividade iónica é constante e independente da pressão de oxigénio, enquanto as condutividades por eletrões na banda de condução e por buracos na banda de valência seguem dependências tipo $pO_2^{-1/4}$ (tipo-n) e $pO_2^{1/4}$ (tipo-p). Esta realidade pode ser descrita através da expressão

$$\sigma_e = \sigma_{n,o} \cdot pO_2^{-1/4} + \sigma_{p,o} \cdot pO_2^{1/4} \quad (1.16)$$

onde σ_e é a condutividade eletrónica total e $\sigma_{n,o}$ e $\sigma_{p,o}$ são as condutividades tipo-n e tipo-p extrapoladas para uma pressão unitária de oxigénio (ver Figura I.8-c). Assim, a condutividade total (σ_t) segue a seguinte dependência de pO_2 :

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_{n,o} \cdot pO_2^{-1/4} + \sigma_{p,o} \cdot pO_2^{1/4} \quad (1.17)$$

Usando estas relações, o número de transporte iónico pode ser expresso como:

$$t_i = \frac{1}{1 + A \cdot pO_2^{-1/4} + B \cdot pO_2^{1/4}} \quad (1.18)$$

onde $A = \sigma_{n,o}/\sigma_i$ é a razão entre a condutividade tipo-n extrapolada para uma pressão unitária e a condutividade iónica, e $B = \sigma_{p,o}/\sigma_i$ é uma razão análoga para a condutividade tipo-p. Este tipo de expressão facilita o cálculo do integral apresentado na equação (1.14) já que A e B são constantes (para um dado material só dependem da temperatura)[13].

Em condições típicas de funcionamento de um sensor para metais fundidos (muito redutoras), a condutividade tipo-p é irrelevante (veja-se o referido na anterior análise do comportamento da zircónia) pelo que o número de transporte iónico pode ser expresso de forma aproximada por:

$$t_i = \frac{1}{1+A.pO_2^{1/4}} \quad (1.19)$$

Substituindo a relação (1.19) na equação (1.15) e integrando obtém-se:

$$V = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_H}{P_L} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1+A.P_H^{-1/4}}{1+A.P_L^{-1/4}} \quad (1.20)$$

A equação (1.20) inclui um primeiro termo que é exatamente o valor ideal referido na equação (1.15), e um segundo termo que descreve o desvio em relação ao valor ideal (V_0) decorrente de uma condutividade eletrónica não nula. Outra expressão equivalente frequentes vezes encontrada na literatura é:

$$V = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H^{1/4} + P_{(-)}^{1/4}}{P_L^{1/4} + P_{(-)}^{1/4}} \quad (1.21)$$

Neste caso $P_{(-)}$ corresponde ao já referido limite inferior do domínio iónico (quando $t_i = 0,5$). Com base nas definições já apresentadas pode-se facilmente concluir que $A = P_{(-)}^{1/4}$.

A Figura I.15 mostra a dependência de V relativamente a $P_{(-)}$ usando a equação (1.21). A linha reta corresponde ao comportamento ideal. O valor atribuído a P_H (10^{-14} atm) está na ordem de grandeza dos valores de pO_2 a 1500 °C para o par Cr/Cr₂O₃, normalmente usado como elétrodo de referência em sensores industriais para aço fundido (P_H). Os dois valores de $P_{(-)}$ (10^{-16} e 10^{-18} atm) usados para estes cálculos estão dentro da ordem de grandeza dos referidos na literatura para materiais tipo Mg-PSZ (ver Tabela I.4). A Figura I.15 mostra que quanto menor for o valor de $P_{(-)}$ maior a precisão na leitura do sensor (relativamente ao valor ideal).

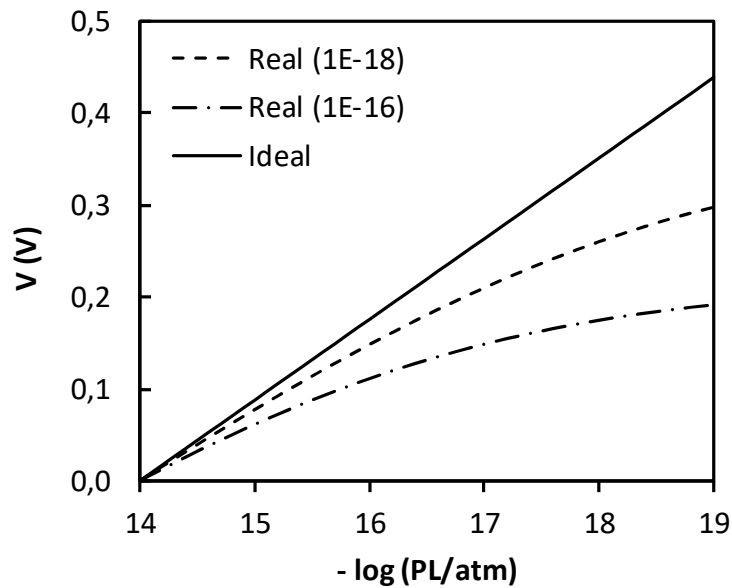


Figura 1.15- Representação da dependência do sinal do sensor relativamente a $P_{(-)}$. O comportamento ideal (eq. (1.21)) permite evidenciar os desvios previstos em relação a este comportamento ideal.

Como $P_{(-)}$ é muito sensível em relação ao material usado no fabrico do sensor, diferentes materiais originarão leituras distintas. Uma curva de calibração para um determinado material e produtor de sensores poderá não ser apropriada para outro material de outro fabricante. Contrariamente ao verificado com outros sensores como os termopares, neste caso os instrumentos de medição estarão fortemente condicionados pelo fornecedor do sensor. Estes comentários justificam porque é que o valor de $P_{(-)}$ é crucial numa lógica de “*benchmarking*”. Será assim essencial conhecer os valores de $P_{(-)}$ para os sensores produzidos e testados no âmbito deste trabalho mas também para o que se convencionou chamar de materiais de referência [40, 69, 70].

1.6. Sensores de oxigénio

Tendo sido oportuno antecipar a apresentação de alguns aspetos relevantes do funcionamento de sensores na lógica das relações entre o sinal de um sensor e as propriedades elétricas dos materiais usados, importa agora apresentar uma visão mais detalhada destes dispositivos.

Atualmente é possível encontrar no mercado diferentes tipos de sensores, consoante o princípio de funcionamento e o que se pretende medir. Entre os sensores de oxigénio mais comuns encontram-se os eletroquímicos. Estes podem ser classificados segundo dois sistemas de medida: o amperimétrico e o potenciométrico (Figura I.16). Ambos operam a temperaturas elevadas.

O sistema amperimétrico (Figura I.16-a) é composto por uma célula em que o eletrólito (usualmente à base de zircónia) se encontra entre dois elétrodos de platina. O oxigénio flui em virtude de uma corrente imposta. Em fase gasosa o oxigénio é transportado por difusão através de um pequeno orifício, sendo reduzido no cátodo. O resultado da corrente imposta é o transporte iónico de oxigénio através do eletrólito. A corrente medida é proporcional ao fluxo por difusão no gás e a corrente limite gerada depende linearmente da concentração de oxigénio no gás. A vantagem deste tipo de sistema é que é capaz de medir concentrações de oxigénio da ordem dos ppm até ao nível percentual. No entanto, a presença de impurezas no gás, como combustíveis ou poeiras, pode levar a erros de medida e obstrução do orifício de difusão [71–73].

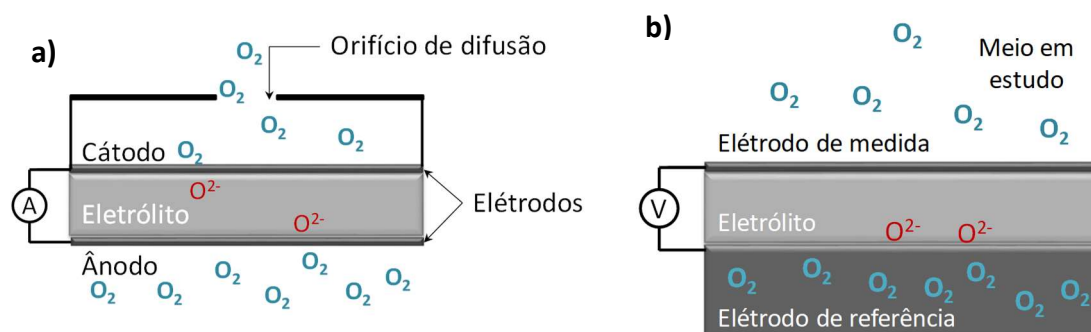


Figura I.16- Esquemas dos dois sistemas de medida que se aplicam aos sensores de zircónia: a) amperimétrico e b) potenciométrico.

O sistema potenciométrico (Figura I.16-b) usa igualmente um eletrólito (eventualmente de zircónia) e dois elétrodos. O funcionamento de uma célula deste género tem por base a diferença de potencial em circuito aberto medida entre os dois elétrodos, quando expostos a diferentes atividades químicas de oxigénio, de acordo com a equação de Nernst, já apresentada.

Para fixar a pressão de oxigénio no eléctrodo de referência usam-se misturas gasosas com pO_2 conhecida (e.g., ar) ou os chamados eléctrodos de coexistência tipo M/M_xO_y em que a pressão parcial de oxigénio resulta do equilíbrio entre as fases metálica e óxido metálico [74].

A configuração mais comum para um sensor de oxigénio para metais fundidos (Figura I.17-a)-A) corresponde a um tubo cerâmico com uma das extremidades fechada, cujo interior é parcialmente preenchido pelo eléctrodo de referência. Um fio metálico (normalmente de molibdénio) faz o contacto eléctrico com o sistema de medida. O restante volume interno do tubo é preenchido com um material inerte (e.g., alumina) por forma a estabilizar a posição dos dois outros elementos interiores. O tubo é selado por um cimento de alta temperatura que evita a entrada de oxigénio da atmosfera. Faz ainda parte do sistema um eléctrodo exterior [71]. Tipicamente os tubos comerciais têm entre 3 e 5 cm de comprimento, cerca de 5 mm de diâmetro externo e aproximadamente 1 mm de espessura de parede.

A configuração global destes dispositivos foi otimizada para garantir o sucesso de operação, incluindo pequenos detalhes que favorecem a vida e eficácia do sensor. Entre estes pormenores de construção pode-se referir a existência de sistemas de encapsulamento metálico que atrasam o momento de contacto direto do sensor com o fundido e asseguram uma distribuição mais homogénea de temperatura ao longo do tubo do sensor, e sistemas de encapsulamento cerâmico que asseguram a sobrevivência em funções de componentes poliméricos usados nas ligações eléctricas. Atendendo à natureza descartável do dispositivo, a generalidade dos materiais usados é de muito baixo custo, tendo-se como exceção um termopar filamentar à base de platina.

Os sensores estudados neste trabalho correspondem ao modelo tubular. Uma vez que se destinam à medição de atividade química do oxigénio em metais fundidos o tempo de vida útil destas células encontra-se na escala dos segundos, sendo uma medição realizada em média em 10 segundos.

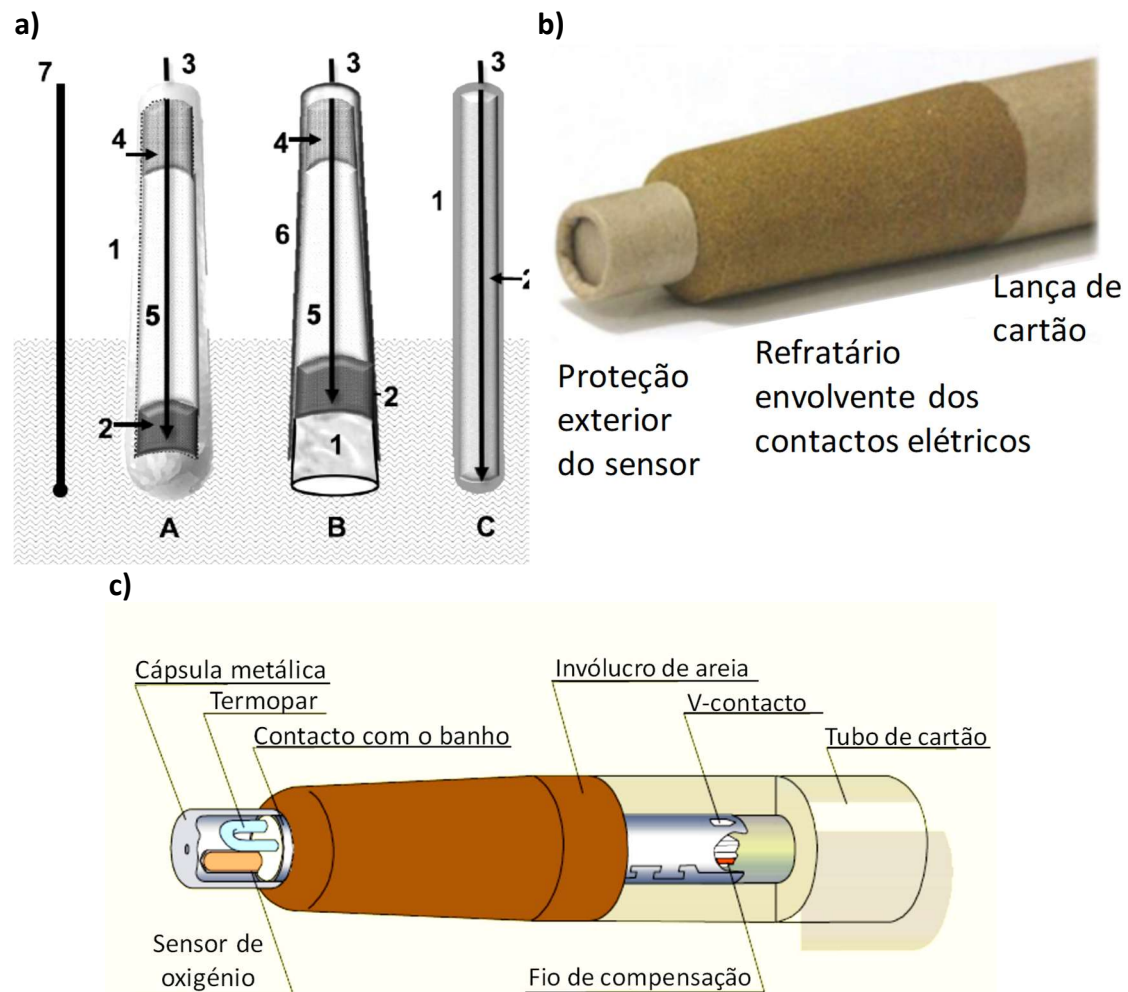


Figura I.17- a) Representação esquemática de vários tipos de sensores para medições em metal fundido (adaptado de [75]): A- tubo com a extremidade fechada, B- sensor tipo "tampa" e C- sensor agulha (1-eletrólito cerâmico; 2 e 3- eléctrodo de referência e contacto eléctrico; 4- selo/cimento; 5- enchimento inerte; 6- tubo refratário; 7- eléctrodo de medida e contacto eléctrico); b) configuração real de um sensor comercial e c) identificação dos diversos componentes de um sensor de oxigénio comercial [76]. O desenho não está à escala.

Na Figura I.18 é apresentada a forma típica do sinal (V) de um sensor de oxigénio quando imerso em aço fundido. A resposta do sensor varia ao longo do tempo, entre temperatura ambiente e condição de equilíbrio de alta temperatura. O sinal do sensor envolve um pico inicial que corresponde ao tempo de resposta, seguido de um patamar que corresponde à estabilização da resposta do sensor. A medição precisa da atividade do oxigénio é garantida apenas se houver um patamar estável de V , num curto espaço de tempo e com boa reprodutibilidade. O valor do sinal registado vai depender não só da atividade de oxigénio medido, mas também da natureza do eléctrodo de referência.

Os valores indicados na Figura I.18 são representativos do nível de sinal obtido em aços fundidos.

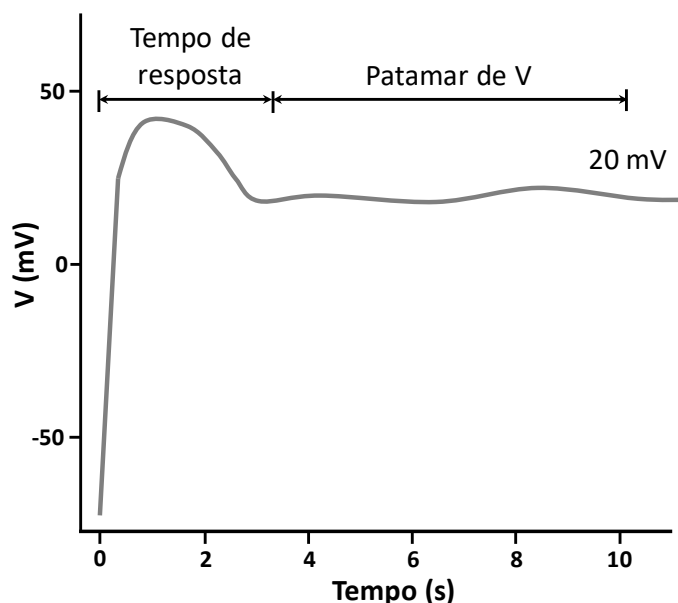


Figura I.18- Representação da forma típica da curva do sinal num sensor de oxigênio em aço fundido, com um eletrodo de referência de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$, adaptado de [70].

Existem na literatura poucos trabalhos que relatem resultados da utilização destes sensores em ambiente industrial, provavelmente devido a questões de confidencialidade envolvidas neste tipo de investigação. No entanto, foi possível encontrar referências a medições com estes sensores [69, 70] com descrição das dificuldades em obter reprodutibilidade e até mesmo casos de insucesso na medição. A Figura I.19 mostra alguns resultados da literatura [70], onde são apresentadas diversas situações em que o sinal obtido se desvia do modelo ideal.

Um sinal excelente corresponde a um longo patamar de estabilização do qual se obtém um valor de V com elevado grau de certeza. Contudo, é comum obter patamares de duração mais curta e/ou com pequenas flutuações, que podem ser aceitáveis, associando um maior erro associado à leitura. Esta instabilidade traduz a dificuldade em atingir um equilíbrio termodinâmico num tão curto espaço de tempo. Caso não haja patamar geralmente considera-se o resultado como inaceitável. A taxa de sucesso

destas medições é em grande parte influenciada pelo manuseamento humano do sensor, uma vez que este é inserido manualmente pelo operador no metal fundido. O ideal seria utilizar um braço mecânico que garantisse medições sempre à mesma profundidade, para além de se eliminarem vibrações e outras perturbações decorrentes da intervenção humana [70].

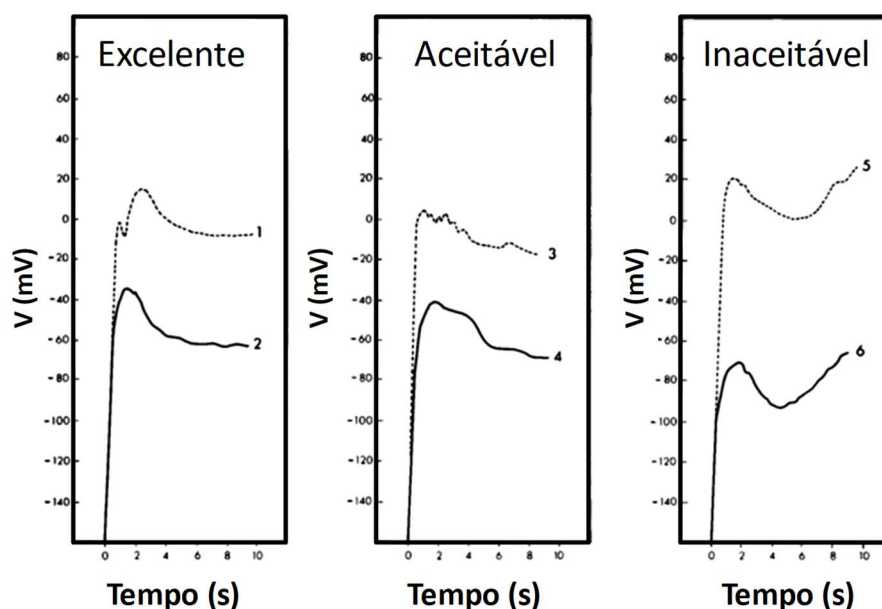


Figura I.19- Classificação da conformidade de curvas representativas de sinais de sensores comerciais em ambiente indústria, com um eléctrodo de referência de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ [70].

A qualidade dos sinais medidos é de grande importância para que o sensor seja tomado como uma ferramenta fiável. Dada a relevância deste tema, na secção seguinte serão abordadas as principais fontes de desvio ao sinal descrito.

1.7. Otimização do comportamento de sensores

Já foi mencionado anteriormente que o sinal de um sensor se poderá desviar do seu valor ideal em virtude da condutividade eletrónica do eletrólito. O desvio anteriormente comentado pode ser considerado como previsível e quantificável, já que os modelos existentes permitem uma determinação exata dos valores previstos decorrentes desta realidade. Existem, contudo, outros tipos de desvios que se prendem com a existência

de fluxos (iónicos) de oxigénio através do tubo do sensor e que perturbam a condição de equilíbrio assumida nas relações entre V , P_H e P_L .

Em termos de controlo industrial são ainda relevantes outras características como o tempo de resposta do instrumento de medida. No caso particular dos sensores analisados, este tempo de resposta é largamente influenciado pela necessidade de equilibrar a massa térmica do sensor com a temperatura do meio envolvente. Na próxima secção serão abordados diferentes tipos de desvios a ter em consideração.

1.7.1. Permeabilidade eletroquímica

Referiu-se já que na zircónia existe sempre uma componente eletrónica e outra iónica na condutividade. A contribuição de cada uma destas componentes é dependente da temperatura e da pressão parcial de oxigénio. A Figura 1.20-a esquematiza o movimento das espécies carregadas no eletrólito de um sensor evidenciando que as lacunas de oxigénio se deslocam em sentido contrário ao dos buracos de eletrões (ou no sentido dos eletrões livres). Em condições normais de operação de um sensor verifica-se este curto-circuito interno parcial no eletrólito correspondendo a uma corrente iónica entre as paredes do sensor [1].

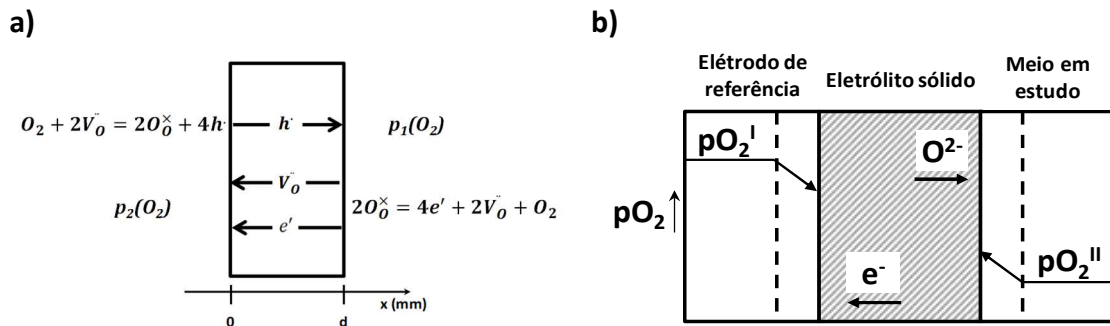


Figura 1.20- (a) Esquema do movimento de espécies carregadas ao longo do eletrólito cerâmico do sensor; (b) representação esquemática da polarização da interface eletrólito-elétrodo num sensor. P_1 e P_2 são as pressões parciais de oxigénio desejavelmente em equilíbrio com os elétrodos do sensor.

Para um sensor de espessura de parede e , a densidade de corrente teórica (J_0) pode ser expressa da seguinte forma:

$$J_0 = \frac{\sigma_i(V-V_o)}{e} \quad (1.22)$$

onde V e V_o são os valores reais e ideais de diferença de potencial em circuito aberto (equações (1.15) e (1.20), respetivamente). A equação (1.22) mostra que a corrente através do sensor é proporcional a $1/e$. Este fluxo iónico no interior do sensor é frequentes vezes denominado de permeabilidade eletroquímica ou semipermeabilidade, e não tem qualquer relação com os fenómenos de permeabilidade física que podem ocorrer por difusão molecular de oxigénio gasoso através das paredes do tubo do sensor quando este tiver porosidade aberta ou fissuras.

Como consequência direta da eq. (1.22), em termos de permeabilidade eletroquímica é desejável trabalhar com paredes de sensor com a maior espessura possível para reduzir ao mínimo o fluxo iónico interno. No entanto, quando se fala de um dispositivo descartável e tempos de resposta, esta não parece uma solução viável. Enquanto dispositivo descartável, o custo está associado à quantidade de material usada no seu fabrico. Em termos de tempo de resposta, quanto maior a dimensão do sensor maior o tempo necessário para atingir uma condição de equilíbrio térmico com o meio a medir.

Uma forma de contornar o problema da espessura do tubo é recorrer a sensores “tampa” (Figura I.20-b). Nestes, um cilindro de espessura considerável do material de sensor é inserido num tubo refratário e devidamente selado por forma a garantir a existência de duas câmaras isoladas. Uma vez que nesta configuração se aumenta consideravelmente a espessura da parede do sensor relativamente ao sensor convencional, a corrente de iões óxido dentro do sensor diminui. No entanto, esta configuração exige uma selagem complexa e eficaz durante todo o tempo de operação do sensor, condição naturalmente exigente face às condições extremas de utilização.

Ainda na perspectiva de resolver os problemas associados à espessura da parede, foram revestidos externamente sensores de PSZ com materiais distintos, como é o caso de filmes densos de zircónia dopada com ítria [77] ou camadas espessas e porosas de tória dopada com ítria [78], por forma a garantir a baixa condutividade eletrónica da camada exterior. Assim, a média aparente da condutividade eletrónica do sensor baixa e consequentemente é melhorada a sua performance.

A cinética da reação de elétrodo é influenciada pela capacidade do elétrodo de referência trocar oxigénio com o eletrólito sem alteração da própria atividade química de oxigénio. Isto denomina-se de capacidade tampão. Para evitar potenciais problemas de polarização de elétrodo é necessário que haja condução eletrónica e de oxigénio ao longo do mesmo. Para maximizar esta mobilidade é necessário garantir uma distribuição homogénea das partículas metálicas e de óxido, evitando a formação de uma camada contínua de óxido ou de metal na interface elétrodo/eletrólito.

No desenho dos eléttodos deve ter-se em conta que existe um limite de volume de interação com o eletrólito, o que implica que apenas uma camada próxima da interface elétrodo/eletrólito efetivamente contribui para as reações decorrentes da permeabilidade eletroquímica (Figura I.21) [70, 79]. Este problema pode ser atenuado usando eléttodos compósitos ou eléttodos tipo ponta. No primeiro caso procura-se assegurar uma cinética favorável de transporte de oxigénio de ou para a interface elétrodo de coexistência/eletrólito. No segundo caso assegura-se uma diminuição do fluxo iónico e consequente polarização junto ao elétrodo de medida.

Note-se que todos estes conceitos são de óbvia eficácia mas desconhece-se a existência de qualquer dispositivo comercial que os use já que a introdução de outras camadas ou configurações envolve custos de produção significativos num dispositivo que se pretende económico.

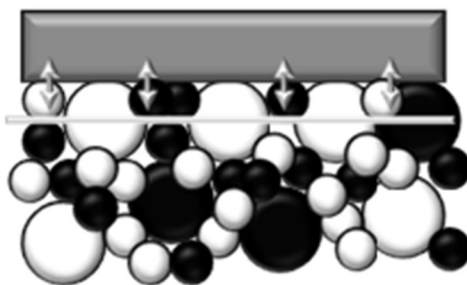


Figura I.21- Representação esquemática de um corte de um material de eletrodo composto por partículas metálicas (a preto) e de óxido metálico (a branco) em contacto com o eletrólito. A linha a cinzento assinala o limite do volume de interação do eletrodo-eletrólito e as setas duplas indicam a possibilidade do fluxo de iões óxido se dar em dois sentidos dependendo da atividade de oxigénio nos meios envolventes.

1.7.2. Tempo de resposta e vida em serviço

Sendo o tempo de resposta um critério importante em qualquer instrumento de medição usado em controlo industrial, outra alternativa considerada na literatura envolveu os chamados sensores tipo agulha, criados para reduzir a quantidade de material necessário para ter um sensor descartável. Nestes, um fio metálico é coberto com camadas de eletrodo de referência e material de eletrólito, depositadas por exemplo por “*plasma spraying*”. O diâmetro do sensor é muito inferior (1,5-2,5 mm) e desta forma consegue-se um tempo de resposta inferior, o que é muito interessante para um sensor descartável. Contudo, com uma parede tão fina o problema da polarização do eletrodo é acrescido.

Outros conceitos de sensores foram desenvolvidos para otimizar o tempo de resposta e o tempo de vida médio do sensor [80–82]. No primeiro caso, a espessura da parede do sensor foi alterada para averiguar a extensão da influência deste parâmetro no tempo de resposta. Os resultados demonstraram que a gama ideal pode ser encontrada para sensores cuja permeação de oxigénio através do tubo é mantida num nível baixo (favorecido por paredes espessas) [80]. No segundo caso, duas soluções distintas foram consideradas, uma com base na tecnologia de produção, a outra com base nas condições de operação. Um processo de produção em duas etapas, uma para o eletrodo e outra para o eletrólito, usando prensagem isostática, tornando possível a

sinterização do corpo cerâmico progressivamente à medida que é inserido no metal fundido, permitiu um tempo de vida de várias horas [81]. Como alternativa, o eletrodo de referência foi regenerado através da imposição de uma corrente contínua. Esta permitiu fornecer ou retirar oxigénio, dependendo das condições exatas de funcionamento do sensor (atividade de oxigénio a ser medida vs atividade de oxigénio na referência). Desta forma o tempo de vida do sensor pôde ser alargado também até várias horas [82].

1.7.3. Efeitos termoelétricos

Ainda no âmbito do rigor das medições, é importante ter em consideração que no interior de um sensor comercial se usa normalmente um fio metálico (e.g., Mo) em contacto com o eletrodo de referência, enquanto no eletrodo de medida o material envolvido é o aço. Assim, tanto em ensaios laboratoriais como em ensaios industriais torna-se essencial compensar os efeitos termoelétricos decorrentes da utilização de diferentes metais para a obtenção do sinal do sensor.

$$V = V_c + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_H}{P_L} \quad (1.23)$$

$$V_c = -(23,2 \pm 1,0) + 0,04T \quad (1.24)$$

Nestas equações V_c traduz a diferença de potencial entre os contactos elétricos de platina e o molibdénio, expressa em mV [41].

1.8. Materiais de eletrodo para sensores potenciométricos

Como se referiu anteriormente, de uma forma geral os materiais de eletrodo para sensores de oxigénio para metais fundidos são constituídos por um par metal-óxido metálico (M/M_xO_y), sendo a atividade de oxigénio determinada pela reação: $xM + y/2 O_2 = M_xO_y$. Alguns dos metais e respetivos óxidos utilizados para este fim são o crómio,

o níquel e o molibdénio. A escolha do par metal/óxido metálico está fortemente condicionada pela temperatura de operação do sensor, procurando-se normalmente incluir somente metais abaixo do seu ponto de fusão. Isto desqualifica o Ni para temperaturas na ordem dos 1600 °C.

No caso de um eletrodo de Cr/Cr₂O₃ a pressão parcial de oxigénio (P_{Cr-Cr₂O₃}) é obtida assumindo equilíbrio na reação:



Considerando a energia livre de formação do óxido ($\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ$), à temperatura T tem-se:

$$RT \ln P_{\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3} = \frac{2}{3} \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ \quad (1.26)$$

em que P_{Cr-Cr₂O₃} é a pressão parcial de oxigénio em equilíbrio com as duas fases sólidas. A energia livre de formação pode ser calculada experimentalmente e estabelecida a relação da mesma com a temperatura. Existem vários trabalhos sobre o tema, sendo que para temperaturas próximas de 1600 °C, para um eletrodo de Cr/Cr₂O₃:

$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ = -270550 + 61,35T \quad (1.27)$$

ou

$$\log P_{\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3} = \frac{-39425}{T} + 8,94 \quad (1.28)$$

Desta forma é possível estimar a pressão parcial de oxigénio do eletrodo de referência e, com base na informação sobre o sinal do sensor e a temperatura, calcular a atividade de oxigénio no meio onde um sensor for inserido [1].

1.9. Comportamento térmico da Mg-PSZ

Em condições reais, a possibilidade de um sensor de oxigênio sobreviver à imersão no metal fundido e originar um sinal útil depende da resistência ao choque térmico do tubo durante um processo de aquecimento muito rápido. Como já foi referido, para limitar a violência do choque térmico inicial os fabricantes de sensores utilizam um sistema de encapsulamento múltiplo do tubo de Mg-PSZ, o que permite que não haja imersão direta no metal fundido, e que o processo seja prolongado por alguns (poucos) segundos. De qualquer modo, isto implica uma redução de taxas de aquecimento por um fator significativo de pelo menos duas ou três vezes.

São comuns os trabalhos sobre resistência ao choque térmico de cerâmicos, sendo mais comuns os ensaios com arrefecimento rápido. No presente caso interessa a resistência ao choque térmico em aquecimento de PSZs, sobre o qual não existe muita informação [83, 84].

A resistência ao choque térmico de cerâmicos é frequentes vezes analisada a partir de relações entre o estado de tensão gerado por um gradiente de temperatura (ΔT), função também do coeficiente de expansão térmica do material (α), e o modelo de comportamento elástico sob tração. Nestas condições a diferença máxima de temperatura tolerável pelo cerâmico (R) será expressa por [83, 85, 86]:

$$R = \frac{\sigma \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} \quad (1.29)$$

onde E é o módulo de Young, σ a tensão de fratura e ν a razão de Poisson.

O modelo descrito é particularmente indicado para geometrias planas e uma situação de arrefecimento rápido, quando a superfície do material se encontra em tração e o interior em compressão. No caso da imersão de sensores num metal fundido estas condições invertem-se, tornando-se normalmente críticas as tensões tangenciais na superfície exterior. Se a tensão tangencial for insuficiente para iniciar a fratura esta pode ainda ocorrer atendendo à condição de tensão/tração no interior do tubo [86].

O modelo descrito possui diversas limitações sendo possível encontrar propostas alternativas e complementares de definições de resistência ao choque térmico, embora decorrentes de um desenvolvimento desta ideia original [83]. Entre estas limitações estão nomeadamente as decorrentes da necessidade de considerar a condutividade térmica do material e o papel da velocidade de transferência de calor entre o meio envolvente e o cerâmico. Por exemplo, a consideração da velocidade de transferência de calor pode originar resultados diferindo cerca de duas ordens de grandeza entre valores de tolerância ao choque térmico [85]. Note-se ainda que a imersão de um cerâmico num metal fundido é normalmente assumida como correspondendo a uma elevada velocidade de transferência de calor mas a situação pode ser mais complexa se atendermos à experiência adquirida em ensaios realizados com aço fundido (descritos mais tarde neste trabalho), originando projeções substanciais de aço no momento da imersão do sensor, situação em muito semelhante à perturbação causada pela ebulição de um líquido frio num arrefecimento brusco de um cerâmico, que altera substancialmente a velocidade de transferência de calor.

Usando como referência ensaios envolvendo a imersão de alumina em estanho fundido, foi encontrado um valor limite de tolerância para este material na ordem dos 485 K [86]. A proximidade de valores entre os parâmetros influentes na resistência ao choque térmico da alumina e da zircónia (cúbica) não permite antever uma tolerância superior para este último material, sendo mesmo de admitir o contrário [85]. Assim, o sucesso da Mg-PSZ em termos de resistência ao choque térmico não pode ser explicado por este tipo de análise.

Contrariamente ao que se verifica para a generalidade dos cerâmicos, onde a resistência ao choque térmico pode ser analisada nos termos antes descritos, na Mg-PSZ estão presentes diferentes mecanismos específicos que assumem especial relevo. Em primeiro lugar, o momento crítico em termos de variações dimensionais corresponde à contração verificada quando se dá a transformação de fase monoclinica-tetragonal, com o aumento da temperatura (por volta dos 1200 °C). Tratando-se de uma transformação tipo martensítica, isto significa que o processo tendencialmente vai

ocorrer num período de tempo muito limitado, determinado pela velocidade de aquecimento. Uma diferença de somente poucas dezenas de graus entre parede externa e interna do sensor pode provocar tensões superiores a gradientes de temperatura de centenas de graus. Cumulativamente, neste processo a parede exterior contrai antes da interior, invertendo a sua condição normal de tensão quando em aquecimento.

Curiosamente, por se tratar de uma contração, é possível tentar usar este processo como contraponto da expansão térmica. Isto explica porque em algumas patentes sobre Mg-PSZ se invoca exatamente um elevado teor em fase monoclinica como fator de sucesso em termos de resistência ao choque térmico [66, 87, 88]. Por outro lado, porque nestes materiais se encontra sempre presente uma quantidade também importante de fase tetragonal, estará igualmente ativo o mecanismo de tenacificação da zircónia durante todo o processo de aquecimento até à temperatura de transição monoclinica-tetragonal. Isto implica que a resistência ao choque térmico seja conseguida por meticoloso doseamento de fases e respetiva distribuição em termos microestrutrais, incluindo a formação de fissuras e estabilização da sua dimensão no sentido de evitar a sua propagação. Esta situação é conhecida há muito em cerâmicos, sendo usada no desenho microestrutural de materiais com elevada resistência ao choque térmico. A formação de fissuras origina um comportamento equivalente a uma redução do módulo de Young, sendo contudo necessário controlar a sua propagação para que não se torne catastrófica [89].

São raros os trabalhos sobre sensores de Mg-PSZ que tenham considerado o papel da fissuração no comportamento térmico do cerâmico. Entre as dificuldades óbvias será de salientar a impossibilidade de caracterizar convenientemente esta realidade. A observação microestrutural terá de ser sempre feita a temperatura inferior à do choque térmico, normalmente a ambiente, não sendo possível saber se a distribuição e dimensão das fissuras observadas decorreu no aquecimento ou se sofreu alteração no arrefecimento.

A Figura I.22 representa o aspeto de amostras de zircónia com diferentes níveis de estabilização (níveis crescentes de dopante da esquerda para a direita) após um teste de choque térmico por imersão em aço fundido [90]. Verifica-se a diminuição do número de microfissuras à superfície das amostras com o aumento do teor de dopante (da esquerda para a direita). Tanto a PSZ nº 1 como a amostra de FSZ (nº 4) não sobreviveram ao teste, embora o tipo de fratura seja diferente. Na PSZ nº 1 há fragmentação total da amostra e na FSZ observa-se uma fratura única que origina dois fragmentos. Nas composições intermédias encontra-se uma grande densidade de microfissuras.

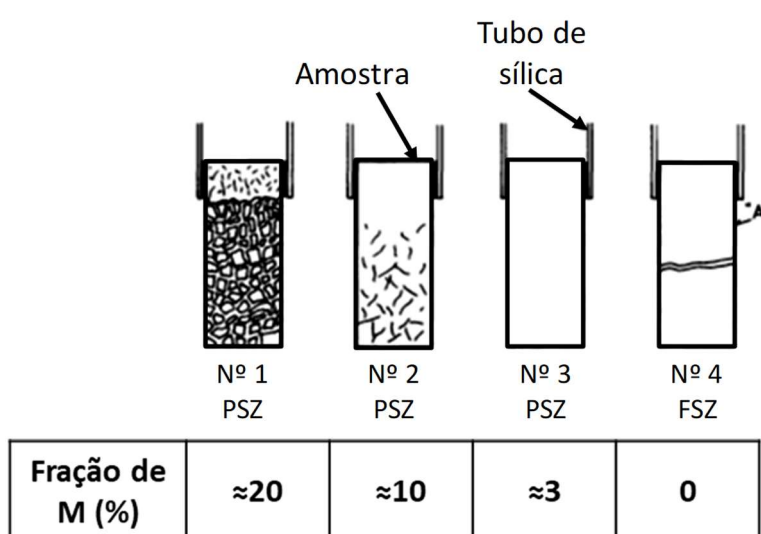


Figura I.22- Observação ao nível macroscópico de amostras de zircónia com diferentes níveis de estabilização após um teste de choque térmico por imersão em aço fundido [90].

Parece assim incontornável uma relação entre a dimensão e densidade de microfissuras e a resistência ao choque térmico. Neste material os precipitados aciculares de fase M e T assumem um papel de destaque, já que funcionam complementarmente como iniciadores de microfissuras (aumentando a resistência ao choque térmico por alívio de tensões locais) e como inibidores da propagação de fissuras (prevenindo a fratura catastrófica), devido ao mecanismo de tenacificação.

É apontado um tamanho crítico de 100 nm e concentração (cerca de 10% p/p) para os domínios de fase M, que é influenciado pela composição e perfil de sinterização. Quando excedida a concentração de domínios de 100 nm, o número de fissuras criadas

durante os ciclos térmicos aumenta, resultando na associação de fissuras e numa baixa resistência ao choque térmico (Figura I.22 amostra nº 1). Por outro lado, se a concentração dos precipitados for inferior, não haverá absorção suficiente de energia e uma fissura criada durante o choque térmico propagar-se-á para aliviar a tensão térmica, levando à falha do material (Figura I.22 amostra nº 4) [90].

Informação complementar sobre o comportamento térmico da Mg-PSZ pode ser obtida a partir de ensaios de expansão térmica. A Figura I.23 apresenta um conjunto de comportamentos dilatométricos de Mg-PSZ após diferentes tratamentos térmicos. A amostra sinterizada e sem tratamento térmico ulterior (caso a)) apresenta somente uma grande retração a uma temperatura próxima dos 1200 °C. Os comportamentos sinuosos verificados nos restantes casos (no aquecimento entre 500-800 °C) refletem o resultado combinado da expansão térmica com a contração associada à transformação precoce de agulhas monoclínicas finas em tetragonais. Em todos os casos a retração perto dos 1200 °C refere-se à esperada transformação de grãos monoclínicos de maior dimensão em fase tetragonal [91].

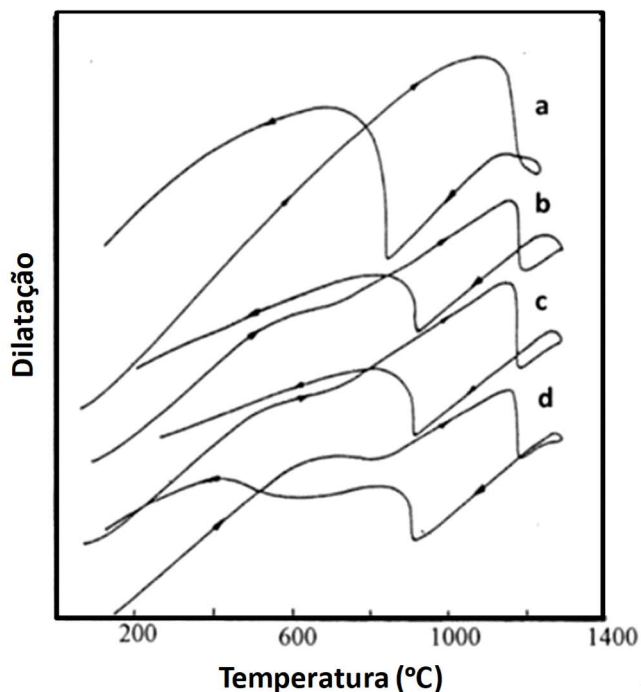


Figura I.23- Comportamento dilatométrico de amostras de Mg-PSZ sujeitas a tratamentos térmicos a 1300 °C após sinterização: a- sem tratamento; b- tratada durante 1 h; c- tratada durante 1,5 h; d - tratada durante 2,5 h [91].

Assim, a estratégia de manipulação microestrutural e de composição de fases destes materiais tem estado assente na criação de momentos de tratamento térmico abaixo da temperatura eutectóide e abaixo da transição tetragonal-monoclínica para influenciar a quantidade e distribuição de dimensões das fases monoclínica e tetragonal. Com um tratamento térmico a 1300 °C, o coeficiente de dilatação médio pode ser substancialmente reduzido. Uma vez que as amostras tratadas termicamente apresentam um coeficiente médio de dilatação menor e uma retração muito menor em torno de 1200 °C, a resistência ao choque térmico é largamente melhorada em relação à amostra não sinterizada [91].

A Tabela I.5 apresenta alguns resultados de ensaios de resistência ao choque térmico realizados com diferentes amostras de Mg-PSZ. As partículas tipo aciculares tetragonais formadas abaixo da temperatura eutectóide podem aumentar em concentração a temperaturas na ordem dos 1000-1100 °C. Tratamentos demasiado longos imediatamente abaixo da temperatura eutectóide serão naturalmente responsáveis por um crescimento em número e dimensão das partículas de fase tetragonal, condição indesejável. A existência de uma duração de tratamento ideal revela que abaixo de um certo valor a população de partículas aciculares finas é insuficiente (subenvelhecimento) enquanto acima dessa condição se poderá assistir a um crescimento exagerado das mesmas partículas (sobreenvelhecimento), perdendo-se a eficácia do tratamento [91].

Tabela I.5- Efeito de tratamentos térmicos pós-sinterização na resistência ao choque térmico de tubos de Mg-PSZ (adaptado de [91]).

Tempo de sinterização a 1750 °C (h)	Tratamento a 1300 °C (h)	Tratamento a 1000 °C (h)	Sucesso nos testes (%)
3	1,5	2	40
3	1,5	4	60
3	1,5	8	100
3	2,0	4	80
3	2,0	8	100
3	2,0	10	100
3	2,5	6	60
3	2,5	8	80
3	2,5	10	80

Até agora foram abordados os efeitos da composição e dos tratamentos térmicos na resistência ao choque térmico, com inúmeras referências aos precipitados aciculares. Referiu-se que se estes precipitados existirem em concentração diminuta pode não haver um mecanismo eficaz de tenacificação e se forem demasiado grandes não irão permanecer sob a forma de fase T metastável, convertendo-se naturalmente na fase M. Tratando-se esta transformação de uma transformação muito rápida, coloca-se o problema de como conhecer o teor destes precipitados e qual a sua natureza (T metaestável/transformável ou M). Alguns autores sugeriram uma abordagem que geralmente se usa em estudos metalúrgicos, onde são desenhados diagramas TTT (Temperatura-Tempo-Transformação) para ilustrar as transformações de fase em função do tempo e da temperatura [92–94].

Os precipitados podem ser classificadas como pro- ou subeutectóides, consoante estes se formem acima ou abaixo da temperatura eutectóide (1400 °C). Os precipitados subeutectóides tendem a crescer das fronteiras de grão para o interior de grão. As microestruturas podem ser reveladas por análise metalográfica, incluindo polimento fino seguido de ataque ácido.

As amostras conservadas a 1600 e 1500 °C não apresentam fase T transformável. Esta só surge quando a amostra é mantida a 1425 °C (ou abaixo desta temperatura) durante cerca de 1 h [93]. Daqui resulta que as linhas do diagrama TTT referente à fase T (Figura I.24-a) sejam representadas somente abaixo desta temperatura.

Um diagrama TTT convencional normalmente mostra linhas correspondendo ao início e conclusão da conversão, correspondendo a cerca de 5 e 95% v/v, respetivamente. No entanto, é difícil traçar as curvas TTT para a fase T transformável uma vez que esta corresponde a um estado intermédio de conversão entre a fase C e a M. Apesar disto, é visível que as maiores alterações se dão próximo das temperaturas limite do campo T+MgO. No caso do diagrama TTT da conversão na fase M (Figura I.24-b) as curvas referentes aos teores de 20 e 50% v/v são similares ao convencional. O nariz destas curvas ocorre na fronteira entre os dois campos bifásicos subeutectóides [93].

O efeito da composição química pode influenciar o diagrama TTT referente aos precipitados tetragonais subeutectóides, por acelerar ou abrandar a sua precipitação e crescimento, e neste caso a curva TTT pode ser deslocada. Pequenas diferenças composicionais, nomeadamente teores em sílica e SrO, podem originar comportamentos manifestamente diferentes. Do conjunto de curvas e resultados obtidos, nomeadamente envolvendo a medição de durezas e tenacidades, é ainda possível constatar que a velocidade de arrefecimento irá condicionar a composição em fases e afetar substancialmente as propriedades mecânicas, sendo possível encontrar condições de subenvelhecimento e sobreenvelhecimento em tudo semelhantes ao encontrado em muitas ligas metálicas [92–94].

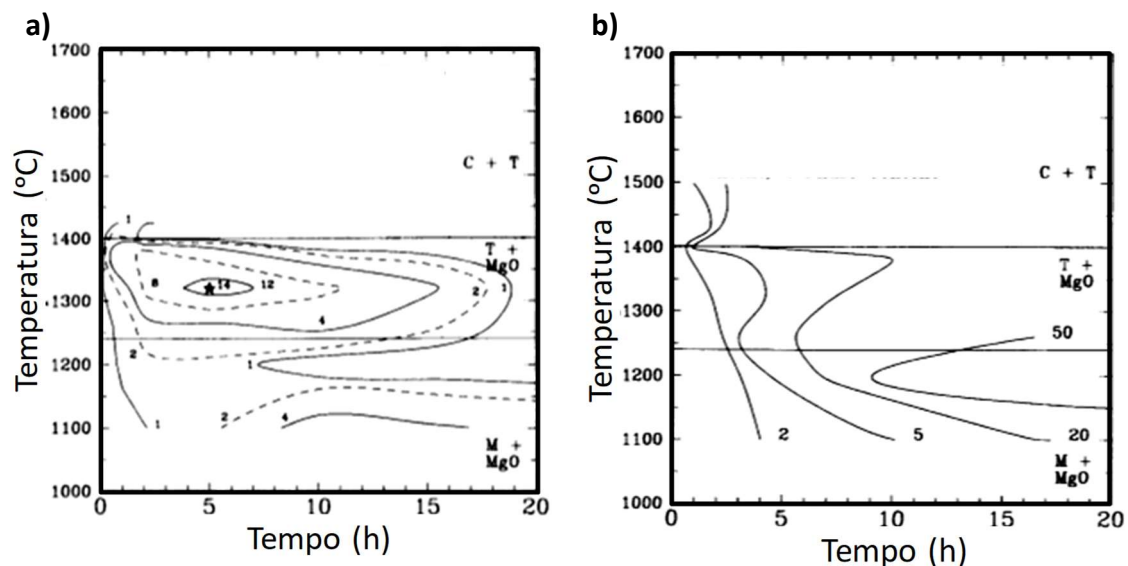


Figura 1.24- Diagramas TTT da 9,5Mg-PSZ: a) percentagem de fase T transformável e b) percentagem de fase M. Os números junto às curvas indicam a percentagem volúmica de fase a que dizem respeito [93].

Como comentário final, a existência de curvas normais em diagramas TTT (em nariz) para a conversão em fase M (função do tempo) implica a admissão de cinéticas de transformação que se desviam da martensítica pura.

1.10. Sumário e objetivos

A Mg-PSZ é um material de extrema complexidade, mas também com propriedades invulgares, mesmo fascinantes se recordarmos a designação original de “aço cerâmico”. Como balanço dos inúmeros contributos envolvidos no desenvolvimento deste tipo de materiais será de elementar justiça recordar aqui uma retrospectiva publicada por autores australianos que relacionaram a originalidade da solução usada no seu processamento com a vasta experiência enquanto metalúrgico de um dos seus principais autores [10]. A isto juntou-se a perícia em engenharia de equipamentos exigida na transformação da (baixa) versatilidade de fornos industriais em termos de perfis de tratamento térmico. Tratava-se em larga medida de importar para o domínio dos cerâmicos condições e soluções de há muito conhecidas da metalurgia, mas com exigências muito específicas decorrentes das diferentes naturezas dos materiais envolvidos.

No quadro presente de conhecimento bastante vasto sobre o comportamento elétrico, térmico e mecânico destes materiais, a obtenção do material ideal para uma dada aplicação passa pela procura de compromissos delicados entre composição química, composição de fases e microestrutura, sendo essencial o conjunto de parâmetros envolvidos no processamento. Compreende-se deste modo que para materiais com composições basicamente disponíveis na literatura seja tão reduzido o número de empresas envolvidas no respetivo fabrico a nível mundial. O saber fazer assume papel crucial em todo o processo. Se fosse fácil obter as respostas necessárias nem se justificava esta tese nem seria porventura interessante entrar neste nicho de mercado por exposição a condições de feroz concorrência generalizada.

O desafio colocado no âmbito do presente trabalho foi essencialmente procurar identificar os parâmetros críticos em termos de comportamento e processamento que poderiam funcionar como chave para este problema. Na realidade não se trata somente de procurar produzir um material com características concorrenciais em relação aos existentes no mercado, mas também de encontrar mecanismos de controlo em termos

de processo produtivo que permitam identificar situações críticas em termos de sucesso ou insucesso.

Como cenário global, ensaios de natureza industrial estão condicionados por fatores de índole económica (impossibilidade de realizar ensaios cujo custo unitário é exorbitante face ao volume de unidades necessárias e equipamentos envolvidos) e outros que impedem excursões em termos de parâmetros operacionais (e.g., composição do sensor, perfis de sinterização), determinados por características específicas das instalações a usar ou outras limitações. Ficou assim somente espaço para explorar ensaios em escala piloto, e tentar identificar situações de interesse em termos de futuros ensaios em escala industrial, o que se tenta ilustrar em algumas secções deste trabalho (e.g., efeito da carga no forno nas características das peças produzidas). Em paralelo foi possível desenvolver um conjunto de atividades de âmbito plenamente laboratorial com outros graus de liberdade (composições, microestruturas, perfis de sinterização), no sentido de obter uma visão mais profunda das relações em estudo. É essa atividade que se relata em maior detalhe no presente trabalho. Por tudo o que antes ficou dito, pequenas alterações de composição ou perfil de sinterização originarão comportamentos distintos.

II. Procedimento experimental

Nesta secção serão descritos os materiais estudados, metodologias adotadas e técnicas utilizadas na preparação e caracterização dos mesmos. Estes conteúdos serão agrupados de acordo com os temas:

- I- Preparação de materiais, com listagem das composições ensaiadas e descrição do procedimento para obtenção de corpos sinterizados. São também descritas as amostras preparadas em meio industrial e correspondentes variantes;
- II- Avaliação dos níveis de densificação alcançados, situação envolvendo limitações decorrentes da incerteza em relação à composição em fases e composição das fases dos diferentes materiais;
- III- Caracterização estrutural e microestrutural, com referência às técnicas de caracterização estrutural (difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman) e microestrutural (microscopia eletrónica de varrimento-MEV), usadas neste trabalho. Destaca-se a difração de raios-X, dada a sua utilização intensiva, com descrição das metodologias adotadas para obtenção e análise dos resultados;
- IV- Estudo do comportamento térmico incluindo o relato da caracterização feita por análise térmica dilatométrica (DIL) e procedimento seguido;
- V- Caracterização mecânica, centrada na descrição do procedimento experimental seguido no estudo da dureza dos materiais ensaiados;

-
- VI- Caracterização elétrica, com apresentação da espectroscopia de impedância, da técnica de medição de condutividade com quatro elétrodos, e da determinação dos limites inferiores do domínio iónico;
 - VII- Avaliação sumária de materiais de eléctrodo e teste de sensores, incluindo a listagem dos materiais de eléctrodo estudados, apresentação das configurações de sensores para diferentes temperaturas estudadas, e descrição dos testes com sensores à escala laboratorial e em ambiente industrial;
 - VIII- Ensaio de choque térmico, com apresentação do procedimento experimental seguido na realização destes ensaios em ambiente industrial simulado.

Como nota prévia importa salientar que embora houvesse já no seio do grupo de investigação em que se enquadra este trabalho um conhecimento aprofundado sobre eletrocerâmicos, nos quais se incluem os materiais para sensores de oxigénio, o sistema zircónia-magnésia nunca tinha sido estudado. Atendendo à especificidade deste tipo de material relativamente a outros com manifesta estabilidade estrutural e microestrutural (e.g., YSZ), uma primeira parte do trabalho dedicou-se ao ajuste de condições experimentais por forma a obter resultados representativos das propriedades em análise. Tratou-se de um processo com tanto de penoso como de agradável já que exigiu múltiplos ensaios e a exploração de inúmeras condições de operação, mas também se saldou num conhecimento invulgar, omissos na literatura. Desta forma, e embora se trate de uma secção experimental, serão pontualmente apresentados alguns resultados preliminares, como forma de justificação para as condições e metodologias adotadas. Com esta discussão preliminar pretende-se também ilustrar as dificuldades experimentais e grau de confiança nos resultados obtidos.

2.1. Eletrólitos (Mg-PSZ)

O estudo de eletrólitos incidiu em duas vertentes, uma dedicada aos efeitos composicionais e outra ao efeito do processamento, nomeadamente no que toca ao ciclo de sinterização. Complementarmente foram estudadas múltiplas amostras (tubos

fechados numa extremidade) produzidas em ambiente industrial relativamente às quais se apresentam aqui somente algumas informações. As amostras com origem em ensaios piloto em ambiente industrial enquadram-se na gama de composições estudadas em laboratório (Mg-PSZ). Contudo, as especificações associadas a estes materiais (composição, conformação, aquecimento, sinterização e arrefecimento) são confidenciais e distintas das usadas em ensaios laboratoriais. A composição usada de forma mais regular, fornecida pelo parceiro industrial, será denominada como composição padrão.

2.1.1. Efeito da composição

Dentro do sistema zircónia-magnésia foram preparadas amostras com diversos teores de magnésio, claramente dentro dos limites do campo bifásico T+C (2,5 a 10%) à temperatura de sinterização de 1700 °C (Figura I.4). Assim sendo, materiais com diferentes percentagens molares de dopante foram preparados a partir de óxido de zircónio (ZrO_2 , 99% p/p da Aldrich, $<5\ \mu\text{m}$) e óxido de magnésio (MgO, 99% p/p da Aldrich). Previamente à mistura dos dois componentes procedeu-se à calcinação do óxido de magnésio a cerca de 500 °C para eliminação de alguma água eventualmente combinada, nomeadamente enquanto hidróxido. Os dois precursores foram misturados em almofariz por forma a obter uma mistura homogénea.

Como referido, foram preparados materiais com teores de MgO entre os 2,5 e os 10% (percentagem molar), com especial enfoque na gama entre os 7 e os 8%. As diversas composições foram classificadas da seguinte forma: baixo teor de MgO (2,5-6%), teor intermédio (7-8%) ou alto teor (9-10%). A designação das amostras segue o acrónimo genérico xMg-PSZ, em que x corresponde à percentagem molar de MgO na composição nominal.

As misturas assim obtidas foram conformadas por prensagem uniaxial com aplicação de uma pressão de 130 MPa, obtendo-se discos com diâmetros entre 8 e 10

mm. Para as amostras para análise dilatométrica a matriz utilizada confere a forma de uma barra com cerca de 12 mm de comprimento.

A sinterização destes materiais foi realizada seguindo um perfil de temperatura com taxa de aquecimento de 3 °C/min, temperatura máxima de 1700 °C, tempo de patamar de 3 horas e arrefecimento a uma taxa de 2 °C/min. As amostras assim preparadas foram depois caracterizadas por DRX, pontualmente por espectroscopia Raman, espectroscopia de impedância (EI), DIL, micro-dureza Vickers (μHV) e MEV.

No estudo de eletrólitos foram também analisadas inúmeras amostras de séries piloto preparadas em ambiente industrial, correspondendo a especificações confidenciais, mas centradas naquilo que antes se designou de composição padrão.

2.1.2. Efeito do ciclo de sinterização

O efeito do ciclo de sinterização nas propriedades destes materiais constituiu uma parte importante do trabalho, tendo sido realizados diversos testes quer à escala laboratorial, quer a uma escala piloto. Para limitar o número de ensaios, nesta fase do trabalho optou-se por trabalhar principalmente com uma composição química, a composição padrão. O estudo incidiu diretamente sobre o ciclo de sinterização, nomeadamente o perfil de arrefecimento.

A mistura padrão sofreu apenas moagem em almofariz para desagregação do pó, sendo o procedimento de conformação idêntico ao atrás descrito. Todas as amostras foram sujeitas à mesma taxa de aquecimento (3 °C/min) e patamar de temperatura máximo (aproximadamente 1700 °C, 3 h), tendo-se variado o perfil de arrefecimento usando diferentes estratégias. Inicialmente recorreu-se a um arrefecimento direto desde a temperatura máxima de sinterização, com variação da taxa de arrefecimento (t_a) (entre 1 e 5 °C/min). Posteriormente recorreu-se a patamares isotérmicos, a temperaturas relevantes face às transformações previstas no diagrama de fases. Estudou-se o efeito da utilização de apenas um patamar ou de dois patamares. Para

além disto foi ainda variada a taxa de arrefecimento entre os diversos patamares e o tempo de duração dos mesmos. A Tabela II.1 descreve a nomenclatura adotada e as especificações de cada ensaio. A caracterização dos materiais preparados foi realizada com recurso às mesmas técnicas utilizadas no estudo do efeito da composição.

Tabela II.1- Descrição dos tipos de ciclos de sinterização testados, nomenclatura adotada e especificação do teste.

Patamar único a T (°C)		
Nome do teste	Patamar (h)	Velocidade de arrefecimento
ta-T/b (e.g., 2-1300/1)	Duração (b) do patamar	ta °C/min
Dois patamares, 1º a T1 e segundo a T2 °C		
Nome do teste	Patamares (h)	Velocidade de arrefecimento
ta-T1/b-T2/c (e.g., 2-1300/1-1000/4)	Duração (b) do 1º patamar Duração (c) do 2º patamar	ta °C/min

2.1.3. Tubos

Os diferentes tubos ensaiados foram o resultado de séries piloto produzidas em ambiente industrial, com um número muito limitado de composições em torno de valores típicos dos conhecidos na literatura para este tipo de materiais. O processo de fabrico é reservado mas é possível indicar que as condições de sinterização envolvem temperaturas na gama usual para as Mg-PSZ. As dimensões dos tubos testados estão também dentro das gamas de valores oportunamente referidas na introdução deste trabalho. Deste modo, e independentemente da especificidade em termos composicionais, de fabrico e dimensionais, os resultados obtidos com estes tubos podem e devem ser comparados com os valores já mencionados da literatura para materiais de referência tipo Mg-PSZ.

2.2. Densidade

Na produção de cerâmicos a densidade é um parâmetro significativo em diferentes fases do processo (e.g., densidade em verde, densidade após cozedura). A densidade teórica (d_{teor}) do composto de fórmula genérica A_xB_y é por definição calculada considerando o número de fórmulas por célula unitária (N_C), a soma da massa molar dos elementos por fórmula (M), o número de Avogadro (N_A) e o volume da célula (V_C), segundo a expressão:

$$d_{\text{teor}} = \frac{N_C \cdot M}{N_A \cdot V_C} \quad (2.1)$$

No caso da Mg-PSZ o cálculo da densidade teórica não é tão simples, dada a incerteza associada à determinação dos parâmetros de rede, que será abordada mais à frente, e à coexistência de três fases cristalinas com densidades distintas e que podem estar presentes em percentagens variáveis, de algum modo incertas. Há ainda que ter em consideração que nem todo o óxido de magnésio se encontra dentro da estrutura da zircónia, sendo comum encontrar pequenos precipitados deste material. Desta forma a densificação foi estimada relativamente a um valor prático de referência obtido segundo uma lei simples de misturas:

$$d_{\text{teor}}^* = f_M \cdot d_M + f_T \cdot d_T + f_C \cdot d_C + f_{\text{MgO}} \cdot d_{\text{MgO}} \quad (2.2)$$

onde d_{teor}^* é a pretensa densidade teórica do cerâmico e f_i a fração volúmica da fase i , em que i pode ser um dos três polimorfos da zircónia ou o óxido de magnésio, e d_i corresponde à densidade teórica da fase em questão. Estabelecendo como referência para os corpos sinterizados um teor livre de óxido de magnésio de 3% (por ser manifestamente residual nas observações microestruturais), estimou-se a densificação dos materiais preparados com base na densidade geométrica (d_{geo}). A Tabela II.2 mostra a estimativa feita para o caso das amostras 7 e 8Mg-PSZ. O valor residual de MgO referido só faz naturalmente sentido para as composições com maior teor em MgO.

Tabela II.2- Estimativa da densificação para algumas amostras com 7 e 8% de MgO.

Composição		7 Mg-PSZ	8 Mg-PSZ
f_x (%)	M	40,8	38,5
	T	39,3	41,7
	C	16,9	16,8
V_c (Å ³)	M	139,6	141,4
	T	66,5	66,5
	C	132,3	132,3
d_x (g/cm ³)	M	5,8	
	T	6,1	
	C	5,8	
	MgO	3,6	
d_{teor}^* (g/cm ³)		5,8	5,9
d_{geo} (g/cm ³)		5,7	5,6
Densificação (%)		97	96

As estimativas apresentadas indicam que a densificação dos materiais preparados é seguramente elevada, porventura acima dos 95%. Este valor não deve ser tomado como absoluto dada as limitações atrás descritas. Contudo, é indicativo de elevado grau de densificação, também visível através da análise microestrutural dos materiais sinterizados.

2.3. Caracterização estrutural e microestrutural

Na secção introdutória deste trabalho foi abordada a importância das várias fases cristalinas e da sua distribuição nas propriedades finais da Mg-PSZ. De seguida serão descritas as técnicas utilizadas para aceder a estas características e as metodologias de preparação de amostras.

2.3.1. Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é largamente utilizada na caracterização das fases cristalinas de materiais. Os fundamentos desta técnica têm por base a utilização de raios-X com comprimento de onda próximo das distâncias entre os planos atômicos em sólidos cristalinos (entre 0,5 e 2,5 Å). Quando o feixe incide sobre um sólido

cristalino podem ocorrer interações construtivas no feixe emergente que originam picos de radiação com diversas intensidades. A condição para que a interferência seja construtiva é descrita pela conhecida lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.3)$$

onde λ é o comprimento de onda do raios-X incidentes, d_{hkl} a distância interplanar dos planos de índices $(h\ k\ l)$, θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado e o parâmetro $n=1,2,3,\dots$, é designado por ordem de difração [95].

A difração de raios-X foi utilizada ao longo do trabalho em diversas etapas e com objetivos distintos. O equipamento utilizado para realização dos testes foi um difractor *Panalytical X'Pert Pro3*, com ampola de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,541\text{ \AA}$). No caso de pós utilizou-se a gama contínua de ângulos 2θ de 27° a 37° , com passo de $0,01^\circ$ e para pastilhas ou tubos o varrimento foi contínuo entre 23° a 67° , com passo de $0,02^\circ$. A base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction – International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)* foi utilizada na identificação de fases cristalinas, nomeadamente recorreu-se às fichas técnicas com as referências ICDD: 04-001-9307; 04-012-8132 e 04-013-4343.

No caso das amostras envolvendo efeitos composicionais e diferentes ciclos de sinterização foram analisados todos os lotes preparados após sinterização. Primeiramente foram analisadas amostras em volume e de seguida o pó dessas mesmas amostras. O processo de moagem das amostras tira partido da natureza displaciva da transformação de fase $T \leftrightarrow M$, favorecendo a transformação $T \rightarrow M$. Desta forma é possível a obtenção de um pó com somente duas fases (cúbica e monoclinica), simplificando o sistema e consequentemente a análise e interpretação dos resultados. A Figura II.1 mostra a forma típica dos difratogramas obtidos em volume e em pó, nas condições atrás descritas. São assinaladas as posições dos principais picos característicos de cada uma das fases.

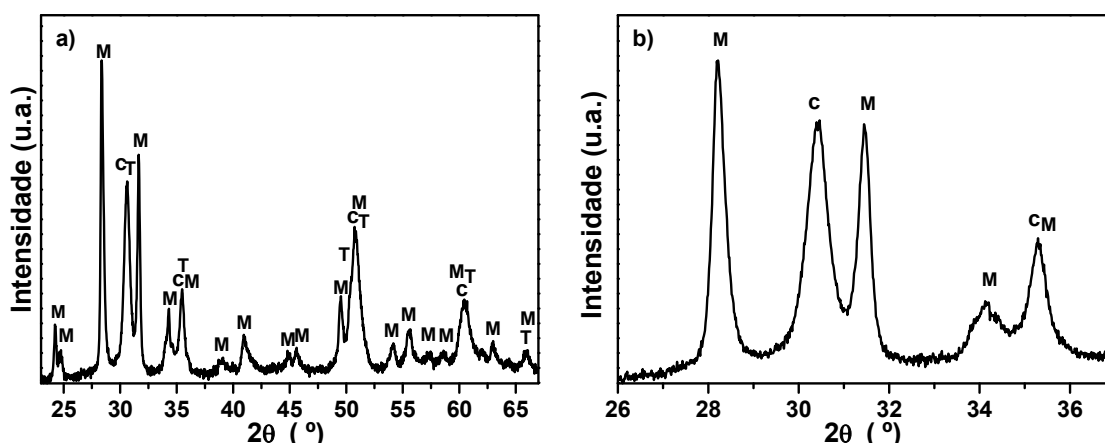


Figura II.1- Padrões de DRX obtidos seguindo as condições experimentais definidas como padrão para todo o trabalho, a) amostra em volume e b) amostra em pó. Na figura são identificados os picos característicos das fases M-monoclínica, C- cúbica e T- tetragonal.

A Figura II.1 mostra o elevado grau de sobreposição de picos característicos, típico dos difratogramas destes materiais. Esta realidade conduz a dificuldades na separação de cada uma das fases e limita o rigor da análise dos resultados, principalmente nos testes em amostras sinterizadas. Nestes, há ainda que considerar que a superfície destes materiais não está sujeita aos mesmos constrangimentos que o interior da amostra e consequentemente há menos limitações para que ocorra a transição $T \rightarrow M$, que envolve expansão volumica. Assim, superfície e interior têm normalmente diferentes composições em fases.

Não obstante destas dificuldades e tendo-as em consideração, tentou-se a quantificação de fases cristalinas existentes em cada uma das amostras. Para tal recorreu-se ao programa FullProf, tendo sido estabelecido inicialmente o número de parâmetros a ajustar e limites de aceitação para os resultados. O refinamento dos padrões de difração envolveu os seguintes parâmetros de forma: um fator de escala, três de largura a meia altura (tendo sido utilizada uma função para a forma do pico do tipo Pseudo-Voigt), sete parâmetros de rede para as três fases, dois parâmetros de assimetria; e no global: um ajuste do zero e seis coeficientes do polinómio que descreve a linha base.

A caracterização estrutural por DRX envolveu também testes com temperatura (TDRX). Estes testes implicam o aumento da temperatura do suporte da amostra (folha de platina), tendo-se definido uma taxa de aquecimento de 10 °C/min entre patamares de medição realizados de 50 em 50 °C, entre os 500 e os 1450 °C. Foram estudadas amostras sinterizadas com diferentes teores de magnésio e amostras de séries piloto com produção em ambiente industrial. A gama de valores de 2θ usada nestes testes foi reduzida ao mínimo (23-67°) no sentido de assegurar condições de aquecimento tão próximas quanto possível das usadas nos ensaios dilatométricos.

O recurso ao DRX permitiu estudar de uma forma sistemática diversas amostras, nomeadamente protótipos de tubos de zircónia para sensores de oxigénio e respetivos pós, tendo sido analisados ao longo de todo o trabalho cerca de 70 lotes de amostras de séries piloto, em alguns casos envolvendo diversas posições dentro de uma mesma carga.

O procedimento aqui descrito foi o resultado de múltiplas interações envolvendo também o recurso a outros pacotes de software (GSAS e Highscore) e distintas condições de análise dos padrões de difração. Este tipo de ensaios permitiu concluir de forma inequívoca sobre as limitações da quantificação de fases em amostras sinterizadas, situação detalhada na apresentação e discussão dos resultados experimentais. Esta realidade é aqui mencionada como um dos muitos exemplos em que as condições de análise finalmente adotadas resultaram de múltiplos ensaios e exploração de condições operacionais. Também aqui houve a necessidade de conciliar os interesses do trabalho de investigação com os da empresa envolvida, já que a análise sistemática de amostras com origem em séries piloto foi contratada numa lógica de serviços, e os parâmetros de análise (e.g., gama de 2θ) discutidos numa lógica de otimização técnico-económica e autonomia da empresa em trabalhos futuros.

2.3.2. Análise microestrutural

O estudo de microestruturas foi realizado com recurso à microscopia eletrónica de varrimento (MEV). Esta técnica tem por base o varrimento da superfície de uma amostra por um feixe de eletrões. A análise dos sinais eletrónicos resultantes da interação do mesmo com a amostra (eletrões secundários, retro-difundidos, raios-X e eletrões Auger) permite a obtenção de informação sobre topografia, morfologia e composição química até uma escala submicrométrica. Associada à MEV é comum encontrar referências à espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*), que permite análise química local e a obtenção de mapas de distribuição de elementos.

Por MEV é possível estudar uma grande variedade de amostras sendo a preparação prévia das mesmas dependente das suas propriedades e do que se pretende observar. Em cerâmicos é comum observarem-se superfícies de fratura sem tratamento ou finamente polidas, utilizando-se também ataques térmicos ou químicos para revelar a microestrutura. Tratando-se a zircónia de um cerâmico tecnologicamente bem conhecido, numa fase inicial do estudo da microestrutura deste material optou-se por uma metodologia de preparação de amostras convencional. Desta forma, a superfície de fratura das amostras foi polida até 1 μm , até se obter uma superfície espelhada. Uma vez que a superfície polida não apresentava contraste suficiente (Figura II.2-a) para que se conseguisse ver a microestrutura no MEV houve necessidade de revelar a microestrutura por ataque químico, pois um ataque térmico provocaria a alteração da composição de fases da amostra. Atendendo à elevada inércia química da zircónia foi necessário testar vários ácidos e misturas de ácidos: ácido fluorídrico (HF, 50%); mistura de ácido nítrico (HNO_3) com clorídrico (HCl) na razão 1:3, e esta mesma mistura aquecida a 100 °C. Apenas o HF originou ataque eficaz, tendo sido ajustado o tempo de ataque (20, 30 e 40 segundos). A Figura II.2 apresenta algumas das microestruturas obtidas nesta fase do trabalho.

Posteriormente, a análise química destas amostras por EDS revelou depleção da superfície da amostra em magnésio em relação à composição nominal das amostras

pelo que se concluiu que o ataque químico promovia a óbvia remoção do magnésio da superfície. Dada a impossibilidade de observar a superfície da amostra polida sem ataque e de se suspeitar de alteração de composição durante o ataque, optou-se por observar a superfície das amostras sinterizadas sem outra preparação (Figura II.2-d).

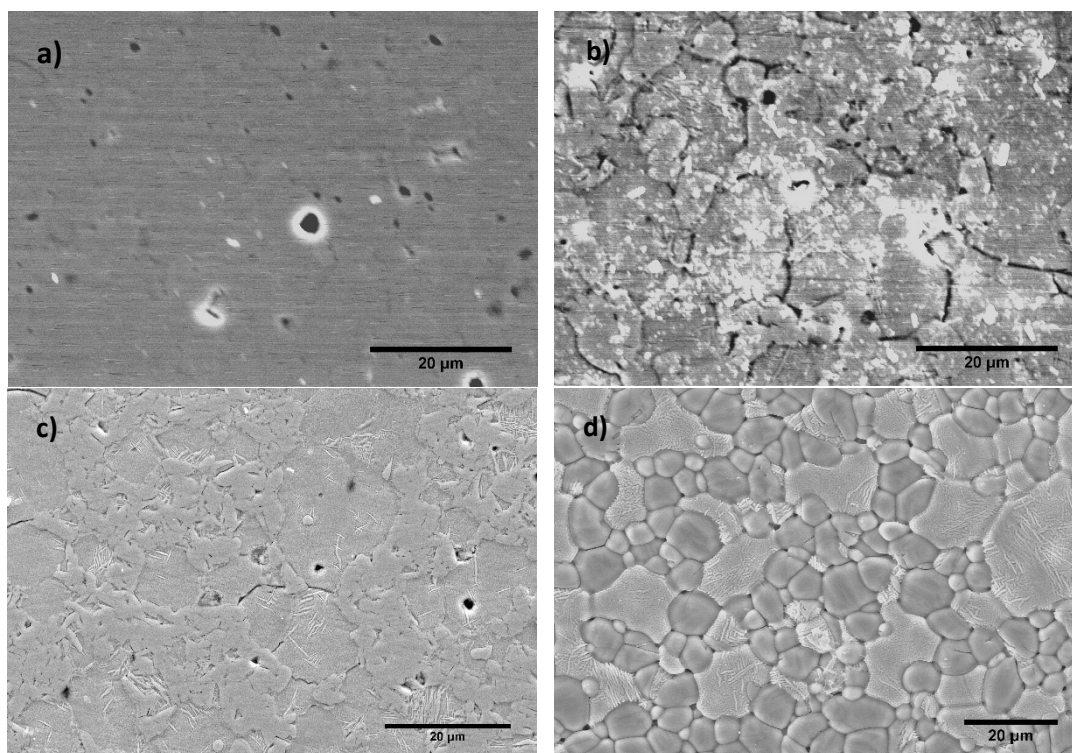


Figura II.2- Exemplo de microestruturas obtidas durante a fase de ajuste de condições de preparação de amostras: a) superfície de fratura polida e sem ataque ácido ou térmico; b) amostra polida atacada quimicamente por HF durante 1 min; c) amostra polida atacada quimicamente por HF durante 20 s e d) superfície da amostra sinterizada sem qualquer tratamento.

As amostras assim preparadas foram coladas a um porta-amostras usando cola condutora de carbono (*Wetzlar*) e posteriormente cobertas com uma camada condutora de carbono, depositada sobre as mesmas com recurso ao equipamento *Emitech K950x turbo evaporator*. Os microscópios eletrónicos de varrimento utilizados na caracterização foram o *Hitachi S-4100* e o *Hitachi SU-70*, equipados com espectrómetros de energia dispersiva (*Rontec UHV* e *Bruker Quantax 400 detectors*, respetivamente).

2.3.3. Espectroscopia Raman

No âmbito do estudo da composição de fases dos materiais preparados recorreu-se pontualmente à espectroscopia Raman. Esta é uma técnica fotónica de alta resolução, que permite obter num curto espaço de tempo informação estrutural. No entanto, quando aplicada aos materiais estudados neste trabalho (Figura II.3) revelou-se pouco efetiva, devido à baixa resolução e difícil interpretação dos resultados, com problemas idênticos aos mencionados para a DRX. Por este motivo, e por não acrescentar informação à análise realizada por DRX, esta técnica foi abandonada.

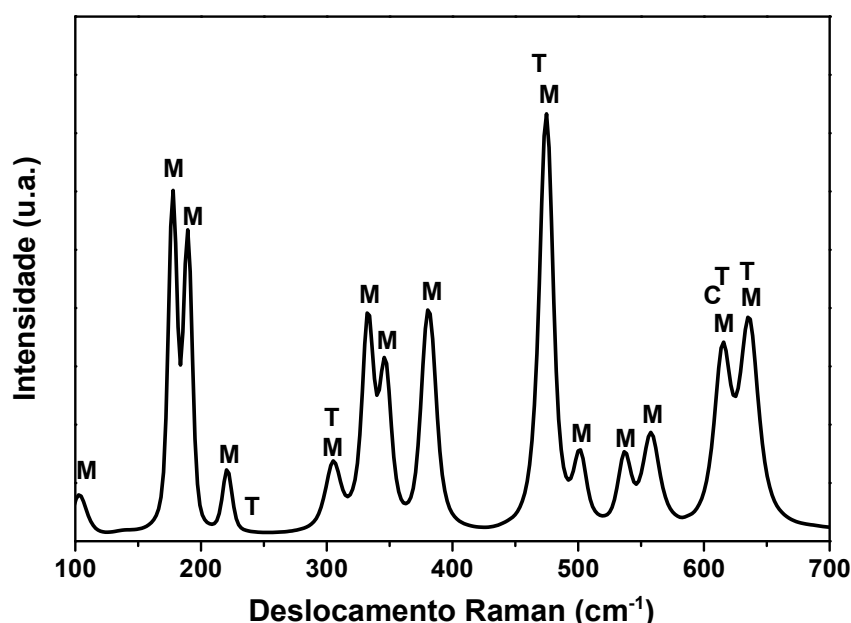


Figura II.3- Exemplo de espectro de Raman de uma Mg-PSZ, com identificação dos picos característicos das fases cristalinas M-monoclínica, C- cúbica e T- tetragonal.

Também ainda numa fase inicial do trabalho envolvendo cooperação internacional, foi mapeada a concentração de fases ao longo da secção de amostras com recurso à espectroscopia micro Raman, com os resultados indicados na Figura II.4. De facto observaram-se variações de composição de fase entre a superfície e o interior das amostras. No entanto, devido às dificuldades já referidas em quantificar com rigor as diferentes fases, esta frente de análise foi abandonada.

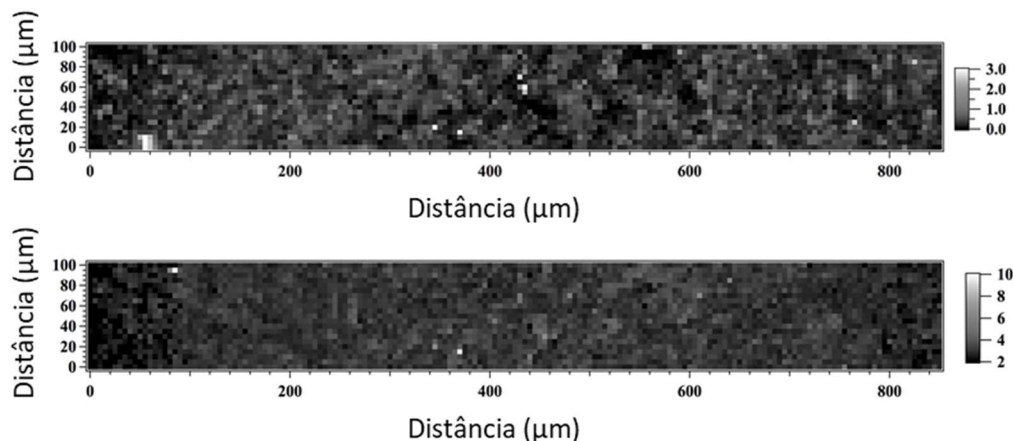


Figura II.4- Mapa de distribuição da fase T (mapa de cima) e da fase C (mapa de baixo) em função da distância para a parede exterior de uma amostra de Mg-PSZ. As escalas de concentração são arbitrárias.

2.4. Análise térmica dilatométrica

O estudo do comportamento térmico dilatométrico foi, a par da caracterização estrutural e microestrutural, uma parte significativa do trabalho realizado na compreensão das propriedades da Mg-PSZ. A análise térmica dilatométrica (DIL) é utilizada para estudar variações dimensionais em função da temperatura. Na sua utilização mais direta a DIL permite determinar coeficientes de expansão térmica, mas produz igualmente informação relevante sobre transformações microestruturais ou de fases envolvendo alterações dimensionais.

Os ensaios foram realizados num dilatómetro vertical *Linseis L70*, cuja calibração foi realizada com recurso a uma amostra padrão de Al_2O_3 , seguindo o mesmo perfil de temperaturas definido para as amostras estudadas. Estudou-se o comportamento de amostras sinterizadas em aquecimento, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Por avaria deste equipamento, tornou-se impossível prosseguir este estudo a partir do final do primeiro semestre de 2017. O equipamento alternativo disponível revelou problemas no acompanhamento das mais bruscas variações dimensionais, não sendo possível continuar este tipo de análise.

2.5. Dureza

O comportamento mecânico da Mg-PSZ foi avaliado com recurso exclusivo à microdureza de Vickers (μHV). A escolha desta técnica teve por base esta ser potencialmente não destrutiva e facilmente utilizada mesmo em ambiente industrial para controlo de rotina de qualidade de produtos. A elevada dureza da zircónia ditou a utilização da microdureza Vickers onde é utilizado um indentador piramidal de diamante. A equação seguinte traduz a relação entre as dimensões da marca de indentação produzida durante o ensaio e a dureza do material:

$$\mu\text{HV} = \frac{1,854 \cdot F_a}{d_m^2} \quad (2.4)$$

onde F_a é a força aplicada (expressa em kgf) e d_m é o valor médio das diagonais (d_1 e d_2 , expressa em mm) da marca de indentação. As medidas de dureza foram realizadas num durómetro *Shimadzu*, aplicando a carga máxima de 1,5 kgf durante 30 s. Em cada amostra foram realizadas 10 indentações, sendo considerada como dureza do material a média destas medidas. As indentações foram posteriormente observadas, numa fase inicial do trabalho por microscopia ótica (MO), posteriormente por MEV, devido à necessidade de maiores ampliações e resolução. Alguns exemplos são apresentados na Figura II.5.

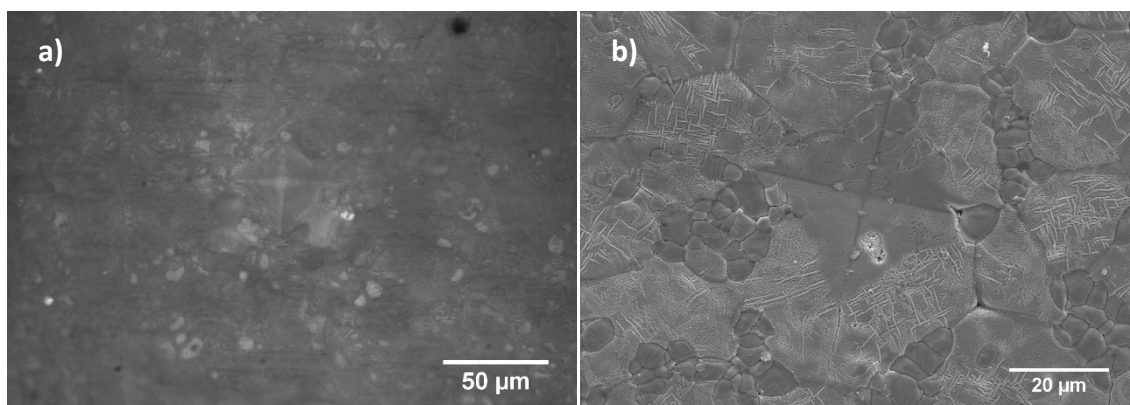


Figura II.5- Exemplo de indentações observadas durante os ensaios de dureza: a) observação por MO e b) observação por MEV.

Pretendeu-se igualmente usar a análise dos resultados das indentações para avaliar a eficácia da composição e distribuição de fases em termos de resistência ao

choque térmico, nomeadamente por um mecanismo tipo tenacificação. No desenvolvimento do trabalho revelou-se impossível prosseguir todas as frentes de análise ensaiadas por limitações de tempo e/ou equipamento, tendo-se abandonado esta atividade.

2.6. Caracterização elétrica

Os materiais estudados foram caracterizados do ponto de vista elétrico por espectroscopia de impedância (EI), medidas de condutividade em corrente contínua (pela técnica dos 4 elétrodos) e ainda pela determinação de limites inferiores do domínio iónico. Nos pontos seguintes serão apresentados os princípios das técnicas assim como as estratégias de análise de resultados e os detalhes relativos às montagens experimentais utilizadas.

2.6.1. Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (EI) tem sido muito utilizada na caracterização elétrica de materiais para diversas aplicações em engenharia, como por exemplo células de combustível. O uso recorrente desta técnica prende-se com a sua versatilidade e possibilidade de distinguir os diferentes processos que ocorrem no sistema, podendo obter-se, por exemplo, informações relativas a diferentes efeitos microestruturais como o tamanho de grão, a porosidade ou a presença de fases isolantes dispersas [96].

Em materiais policristalinos a condutividade total resulta da combinação das contribuições associadas a processos em volume e de interface. O uso de medidas de condutividade em corrente contínua permite ter acesso apenas à condutividade total, sem possibilidade de distinguir facilmente as contribuições volúmicas, características intrínsecas de um material, de efeitos de eletrodo ou de fronteiras de grão, as últimas determinadas pela microestrutura ou cinética das reações de superfície. Na EI utiliza-se corrente alterna e uma gama vasta de frequências o que permite ter acesso a esta

informação através da separação de contributos associados a processos de polarização com diferentes tempos ou frequências de relaxação.

Nas medidas de espectroscopia de impedância os materiais são sujeitos a uma tensão sinusoidal de baixa amplitude ($V(\omega, t)$), que pode ser traduzida através da equação:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

em que V_0 é a amplitude do sinal, ω é a frequência angular (rad.s^{-1}) e t o tempo (s). O resultado através do material é uma corrente alterna ($I(\omega, t)$)

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (2.6)$$

onde I_0 corresponde à amplitude de corrente e ϕ é o ângulo de fase entre os sinais aplicado e resposta.

A impedância (Z) é uma grandeza vetorial, podendo ser representada no plano complexo por duas componentes, uma real (Z') e uma imaginária (Z''). Sendo a impedância por definição a razão entre o potencial aplicado e a corrente elétrica resultante:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega t)}{I(\omega t)} \quad (2.7)$$

a impedância pode ser expressa da seguinte forma

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.8)$$

onde ($j = \sqrt{-1}$) e

$$Z' = |Z| \cdot \cos\phi \quad (2.9)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin\phi \quad (2.10)$$

Sendo a espectroscopia de impedância uma técnica usada há muito em eletroquímica de soluções, somente em 1969 foi claramente introduzida como ferramenta de análise no domínio da eletroquímica de estado sólido [97]. De acordo com esta análise os processos elétricos num material podem ser descritos em termos de analogia elétrica por circuitos compostos por uma resistência (transporte) e um condensador (polarização) em paralelo, sendo estes circuitos normalmente designados por elementos (RC). A Figura II.6 mostra três exemplos típicos de circuitos elementares usualmente presentes em trabalhos envolvendo eletrólitos sólidos, relacionados com os comportamentos do interior de grão, da fronteira de grão e do eletrodo. Esta figura mostra igualmente a forma de representação adotada para os espectros neste trabalho, denominada usualmente por representação de Nyquist ($-Z''$ vs Z'), em que idealmente processos distintos (volúnicos, interfaces) originam arcos distintos.

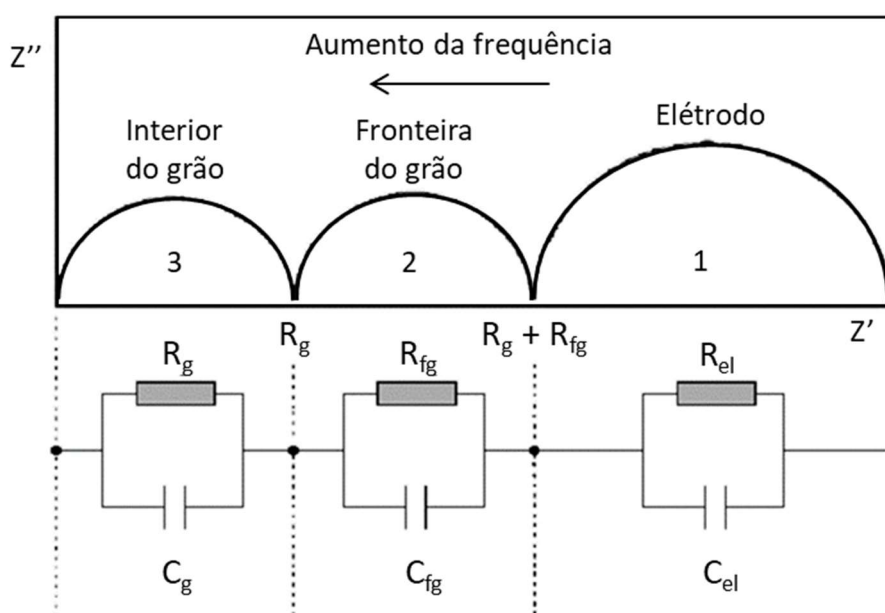


Figura II.6- Esquema de um espectro de impedância e circuito equivalente associado (R_g - resistência do interior do grão; R_{fg} - resistência da fronteira de grão; R_{el} - resistência de polarização do eletrodo; C_g - capacidade do interior do grão; C_{fg} - capacidade da fronteira de grão; C_{el} - capacidade do eletrodo).

A impedância de um determinado processo com um elemento resistivo ($Z_R=R_e$) e um capacitivo ($Z_C=(i\omega C)^{-1}$) é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R_e}}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R_e^2}} - i \frac{\omega C}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R_{te}^2}} \quad (2.11)$$

A representação adotada na Figura II.6 possibilita a determinação expedita das resistências (R) e das frequências de relaxação (ω_{\max}) que se relacionam com as componentes capacitivas (C) de cada processo segundo:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{R_e C} \quad (2.12)$$

Da análise dos espectros de impedância há ainda a ressaltar que nem sempre um circuito RC ou uma associação destes permite ajustar matematicamente o comportamento de um material. A escolha do melhor circuito para o ajuste deve ter por base o conhecimento dos processos de transporte de carga e polarização no material.

Neste trabalho obtiveram-se arcos extremamente abatidos e por isso a determinação da resistência total da amostra foi feita tendo em conta o ponto de inflexão entre o arco abatido incluindo os contributos inerentes ao material (grãos de diferentes fases, fronteiras de grão, constrições, ...) e o do eléctrodo. A situação encontrada pode ser considerada como normal atendendo a que a Mg-PSZ é um material onde coexistem diferentes fases com distintas propriedades elétricas (de fortemente condutoras a fortemente isolantes). Como elemento adicional de complexidade, estas fases podem encontrar-se dispersas no interior dos grãos de uma matriz C, mas também podem estar presentes como grãos separados envolvendo os referidos grãos de fase C. Nestas circunstâncias tudo o que é normalmente referido sobre possível distribuição de comportamentos elétricos em torno de valores médios revela-se insuficiente para descrever a complexidade da situação encontrada.

Os ensaios foram realizados com um analisador de impedância HP 4284A (20 Hz-1 MHz), em condições isotérmicas, em ar, entre os 500 e os 800 °C, utilizando eléctrodos de prata, partindo de uma pasta sem requisitos especiais de tratamento térmico antes das medições. A escolha de eléctrodos de prata decorreu de um processo de análise sistemática de soluções alternativas, todas elas envolvendo limitações sérias. Os

elétrodos tradicionais de Pt exigem temperaturas de tratamento prévio próximas de 1000 °C, o que altera imediatamente a condição do material a usar. Foram igualmente testados elétrodos de Au (obtidos a partir de pastas ou por deposição física), exigindo temperaturas de tratamento mais baixas, mas os resultados não foram satisfatórios. Os resultados assim obtidos foram analisados com recurso ao programa ZView® V3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.).

2.6.2. Medição de condutividade com 4 elétrodos

Considerando as dificuldades na leitura dos espectros de impedância e a ineficácia relativa da informação obtida por esta técnica em medidas acima do 900 °C (perde-se totalmente qualquer tipo de resolução em termos de comportamento do material, ficando o espectro reduzido a um simples arco de eléctrodo), recorreu-se a medidas de condutividade em corrente contínua com 4 elétrodos. Esta técnica envolve um arranjo de elétrodos (dois para corrente, dois para medida de diferença de potencial) que permite eliminar as resistências de contacto entre elétrodos e amostra.

Dois contactos externos fixos (fios e/ou folha de Pt) são pressionados sobre duas zonas cobertas com elétrodos de platina que são somente alvo de tratamento térmico já durante o processo de aquecimento da amostra para medições acima dos 800 °C. É aplicada uma corrente elétrica (≈ 0.1 mA) através deste circuito com recurso a uma fonte de tensão (*Yokogawa 7651*). A leitura da diferença de potencial (*Fluke 45*) é realizada em dois contactos pontuais entre fios de Pt e o cerâmico, ocupando posições interiores em relação aos pontos de entrada e saída da corrente (Figura II.7). A distância entre os pontos de medição é assegurada por pequenos entalhes na amostra.

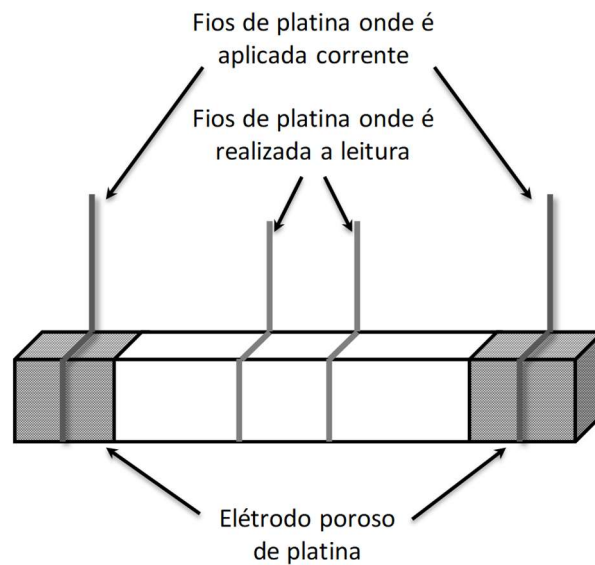


Figura II.7- Arranjo experimental para medições em 4 elétrodos.

Os estudos de amostras em forma de barra e em tubo foram realizados em ar. Foram realizadas medidas entre 800 e 1600 °C. A partir dos valores de diferença de potencial registados foi possível calcular a condutividade (σ) a partir da expressão:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{S} \quad (2.13)$$

onde L é o comprimento da amostra, S a área da secção transversal, I a corrente aplicada e V a diferença de potencial medida. Para garantir maior fiabilidade nos resultados, cada valor de condutividade foi calculado a partir de quatro valores de diferença de potencial resultantes da aplicação de quatro valores de corrente, com inversão do sentido da mesma em dois deles. Os valores de resistência são então calculados a partir dos declives das linhas V vs I resultantes, como as apresentadas na Figura II.8.

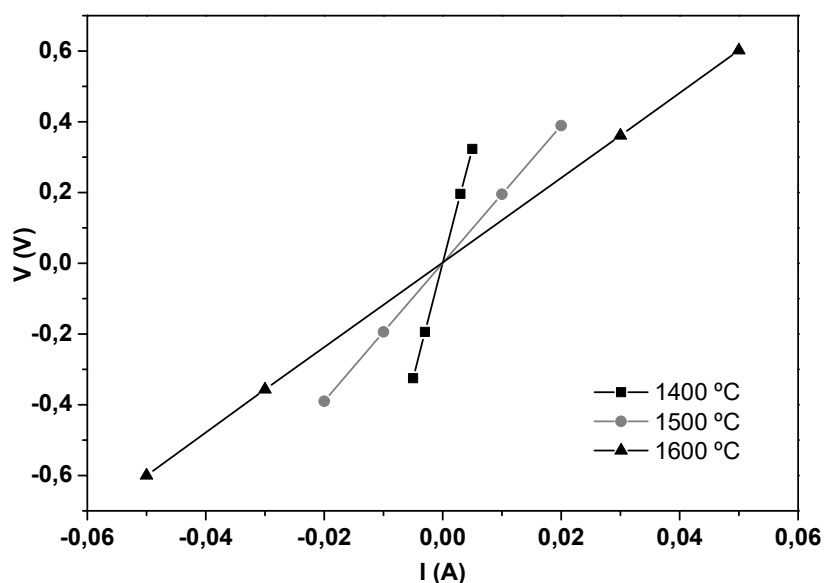


Figura II.8- Exemplos de dependências entre V (diferença de potencial aplicada) e I (corrente) numa amostra, a diferentes temperaturas, obtidas durante medições de condutividade elétrica com 4 eletrodos.

2.6.3. Determinação do limite inferior do domínio iónico: $P_{(-)}$

Como anteriormente descrito $P_{(-)}$ é um parâmetro crucial para avaliar o desempenho do eletrólito. Este pode ser extraído de gráficos log-log da condutividade total versus pO_2 , assumindo um modelo de comportamento tradicional para a condutividade iónica e eletrónica. Contudo, a maioria dos resultados encontrados na literatura foram obtidos através de medidas de diferença de potencial em circuito aberto utilizando uma célula de concentração envolvendo condições extremas (muito redutoras) de atividade química de oxigénio [36, 40, 42, 98, 99]:

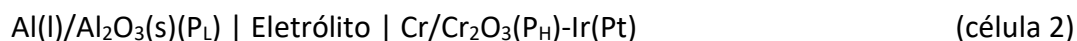


onde P_L e P_H são as pO_2 em equilíbrio com a célula, e Me e Pt são os fios metálico (e.g., Me=Mo ou W) utilizados nestes ensaios. Nestes casos, a atmosfera em contacto com o eletrodo de platina deve ser rica em oxigénio (e.g., $P_H = 1 \text{ atm}$). Com uma corrente elétrica imposta na célula, para remover o oxigénio existente na Ag (fundida), cria-se uma condição de tal forma redutora que P_L toma valores abaixo de $P_{(-)}$. Nesta situação, a equação 1.21 pode ser reduzida a:

$$V = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_H}{P_{(-)}} \quad (2.14)$$

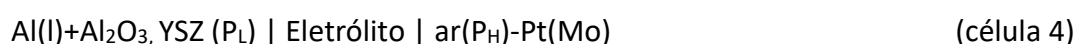
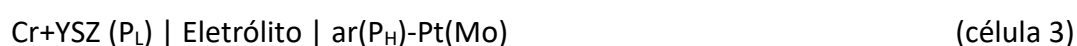
A leitura do sinal elétrico nestas circunstâncias pode ser usada para estimar o valor do $P_{(-)}$. Esta solução experimental, designada como titulação coulométrica, foi inicialmente desenvolvida para estudar o domínio iónico de eletrólitos de camada simples ou dupla [100, 101].

Uma solução alternativa para estimar $P_{(-)}$ envolve também células de concentração de oxigénio onde ambas as condições fronteira são determinadas por elétrodos do tipo metal/óxido metálico, nomeadamente pares Cr/Cr₂O₃ e Al/Al₂O₃ [56].



Enquanto a $p\text{O}_2$ de equilíbrio do eletrodo à base de crómio se situa dentro do domínio iónico típico para materiais de Mg-PSZ, a $p\text{O}_2$ do eletrodo à base de alumínio está claramente abaixo do limite inferior do domínio iónico [56]. A exata combinação de materiais de elétrodos pode ser alterada, mas o tratamento dos dados recolhidos deve ser realizado recorrendo à equação 1.21 ou 2.14.

Com base na informação recolhida, foram desenvolvidas neste trabalho duas células (células 3 e 4) com o objetivo de aplicar a já referida técnica de forma original:



Na opção pelo eletrodo de Cr pesou o uso frequente e estabilidade deste metal em sensores comerciais. Contudo, a fácil perda de contacto elétrico com a Mg-PSZ por sinterização e o elevado poder tampão do óxido formado neste eletrodo tornaram frequentes vezes inviável a obtenção de valores de P_L abaixo de $P_{(-)}$, mesmo após prolongada operação sob polarização catódica. Na opção pelo eletrodo de Al, que se revelou a única viável, procurou-se atingir desde logo (ainda antes de polarizar o sistema) uma condição de P_L abaixo de $P_{(-)}$.

Em todos os ensaios foi forçada uma corrente para remover o oxigénio dos elétrodos metálicos, polarizando-os catodicamente. No momento em que esta polarização é removida inicia-se o registo da diferença de potencial entre os elétrodos da célula. A partir da leitura deste sinal elétrico, e recorrendo à equação (2.14), foi calculado o valor do $P_{(-)}$. A Figura II.9 apresenta a resposta típica de um eletrólito de Mg-PSZ após polarização.

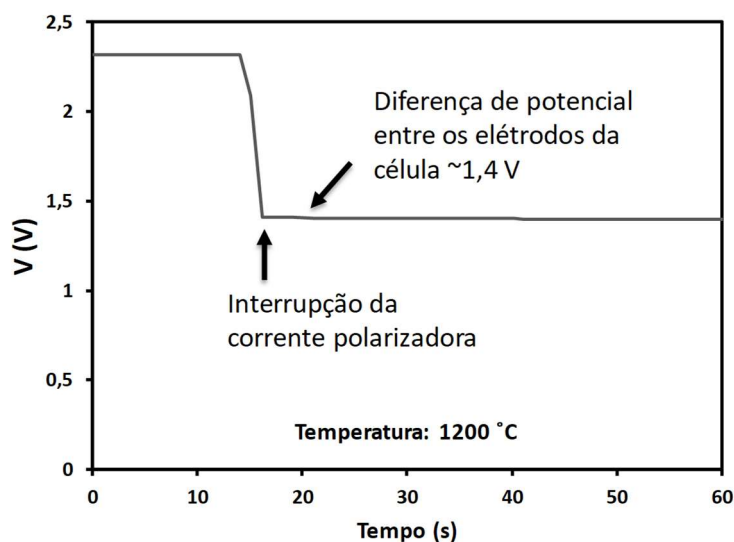


Figura II.9- Forma típica da evolução da diferença de potencial com o tempo obtida num ensaio de determinação de $P_{(-)}$, a 1200 °C, utilizando um elétrodo de $Al+Al_2O_3+8YSZ$.

Embora possa parecer simples a operacionalização deste tipo de ensaios importa referir que os fios metálicos em contacto com o elétrodo de coexistência são de Mo, que forma óxidos voláteis a temperaturas relativamente baixas. Deste modo, o sistema tem de ser protegido relativamente a este processo, o que se conseguiu com uma bainha cerâmica incluindo um enchimento envolvendo um pó inerte e carbono. Do mesmo modo, estes ensaios exigem um selo cerâmico estável a 1600 °C, o que se conseguiu com recurso a um cimento refratário comercial (Figura II.10-a).

Uma parte da montagem para realização destes ensaios está permanentemente dentro do forno sendo o sensor inserido por um sistema de roldana que permite a sua descida rápida até à zona quente. A base da montagem é forrada por folha de platina que assegura o contacto elétrico externo do sensor. Um termopar (tipo B) está colocado

ao nível do sensor para registo da temperatura exata do mesmo. Na Figura II.10-b apresenta-se um esquema complementar, usado até 1400 °C, condição de operação compatível com o uso de ligas metálicas condutoras e estáveis em atmosfera oxidante, onde se assinala a posição do termopar e da espera fixa de platina.

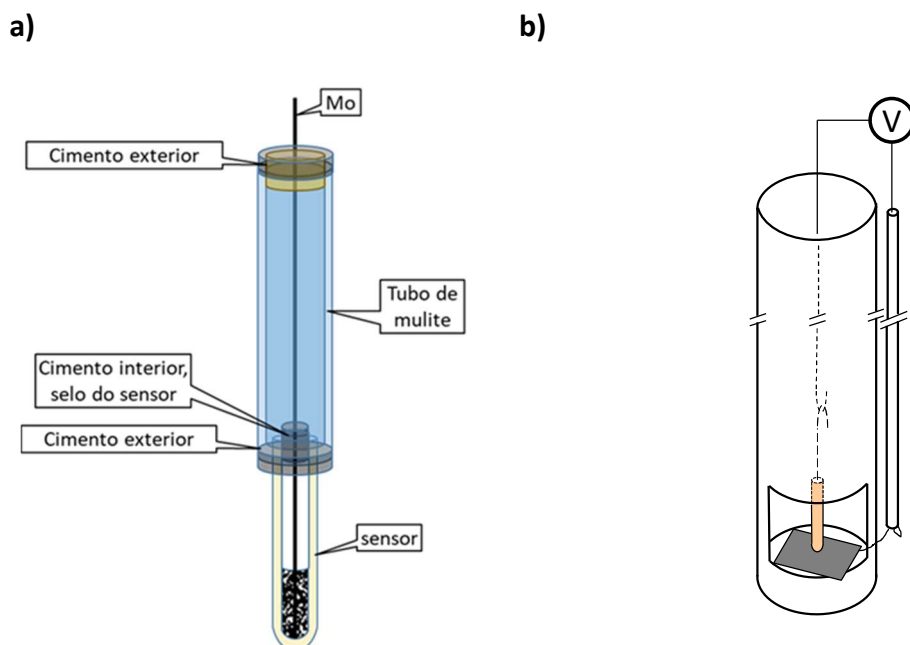


Figura II.10- Esquema das montagens experimentais para as medidas de $P_{(-)}$ (a) e (b) ou somente do sinal do sensor (b).

Finalmente, quando o Al é usado, este encontra-se em estado líquido nas condições de medição e é essencial desenvolver um sistema de segurança face a um eventual rompimento do tubo em ensaio, com derrame de um metal líquido a temperaturas tão elevadas. Referem-se de forma abreviada estes detalhes somente para realçar que qualquer destas medições tem um nível de complexidade experimental que excede em muito medições elétricas usuais envolvendo eletrólitos sólidos. Percorrendo a literatura, é fácil constatar que somente um número muito reduzido de grupos de investigação internacionais tem publicado resultados obtidos por soluções idênticas. Este procedimento experimental foi inteiramente desenvolvido no âmbito deste trabalho.

2.7. Materiais de eléctrodo e teste de sensores

O estudo dos materiais de eléctrodo esteve ligado ao teste de sensores, não sendo possível dissociar aqui um estudo do outro. Por isso as duas temáticas serão abordadas numa mesma secção. Como referido anteriormente os materiais de eléctrodo mais simples usados em sensores de oxigénio consistem num par M/M_xO_y . Com base na literatura sobre o tema foram seleccionados dois metais (níquel e crómio) para em conjunto com o respetivo óxido servirem como material de eléctrodo.

Um grande número de testes foi realizado em tubos, a fim de medir o sinal do sensor em condições conhecidas (um eléctrodo em contacto com o ar e um outro eléctrodo em contacto com um par de óxido de metal/metal, Figura II.10-b).

Estes ensaios foram realizados em tubos de lotes piloto de Mg-PSZ. Nesta condição todos os eletrólitos testados têm a mesma composição química (padrão) e foram preparados segundo a mesma metodologia. No entanto, a montagem dos mesmos é realizada em laboratório e desta forma é possível manipular a composição do eléctrodo. O trabalho experimental envolveu exatamente a preparação dos materiais de eléctrodo, com mistura em almofariz dos componentes ($Cr-Cr_2O_3$ ou $Ni-NiO$) e posterior inserção na cavidade do sensor de cerca de 0,2 g da mistura. O restante volume é preenchido com alumina em pó. Cada um destes passos é seguido de compactação. Um fio de kanthal ou molibdénio é inserido na cavidade do sensor, que é fechada com um cimento de alta temperatura. O sensor assim montado funciona como uma unidade independente e descartável após o ensaio. Esta unidade é então inserida na montagem experimental já apresentada na Figura II.10b.

O sistema usado permite a introdução de um sensor na zona de alta temperatura em alguns segundos, momento a partir do qual se inicia o registo de V . Este registo pode ser feito por aquisição de dados em sistema automático. Embora o aquecimento do sensor possa ser um pouco mais lento do que o verificado numa imersão em metal fundido, a inexistência de qualquer proteção em volta do sensor compensa de algum modo as diferenças de velocidade de transferência de calor nas duas situações.

Este mesmo sistema pode ainda ser usado para análise de outras componentes do sinal elétrico medido, nomeadamente as associadas ao uso de metais distintos nos dois eléctrodos e ao diferente aquecimento das paredes externa e interna do sensor. Até dezembro de 2016 a temperatura limite para medições era de cerca de 1400 °C, sendo que a partir de janeiro de 2017 se passou a dispor de um forno a operar até 1600 °C, que exigiu as adaptações experimentais já indicadas quando da apresentação da medição de $P_{(-)}$.

2.8. Ensaios de choque térmico

A resistência ao choque térmico é uma característica importante no âmbito deste trabalho. Neste sentido, foi desenvolvido um plano de ensaios para o teste de Mg-PSZ em contacto com aço fundido. Este plano de trabalhos foi desenvolvido em ambiente industrial na Rauschert Italia (RI) devido à disponibilidade de um forno de indução onde é possível a fundição de aço, como tal indicado para os ensaios pretendidos.

A primeira parte do trabalho incluiu o desenvolvimento de uma instalação que permitisse a inserção das amostras no metal fundido, para os diferentes tipos de testes planeados. O principal objetivo dessa montagem foi minimizar a interação humana e garantir a reprodutibilidade e segurança das experiências. A montagem permitiu o controlo do ângulo e velocidade de entrada do sensor, do tempo de imersão, do nível de metal fundido e consequentemente da profundidade de imersão. Na Figura II.11 é apresentado um esquema e uma fotografia do sistema desenvolvido.

O sistema consiste principalmente de um braço móvel com deslocamento vertical, que assegura o alinhamento adequado quando mergulhando no metal fundido. A velocidade de deslocamento é determinada pela razão entre pesos conectados através de um cabo e um rolamento. O sistema de imersão foi testado para diferentes velocidades variando o contrapeso. Foi possível definir os seguintes parâmetros

experimentais: massa de aço: 320 g; velocidade de entrada: cerca de 4,5 m/s e profundidade de imersão: 15 mm.

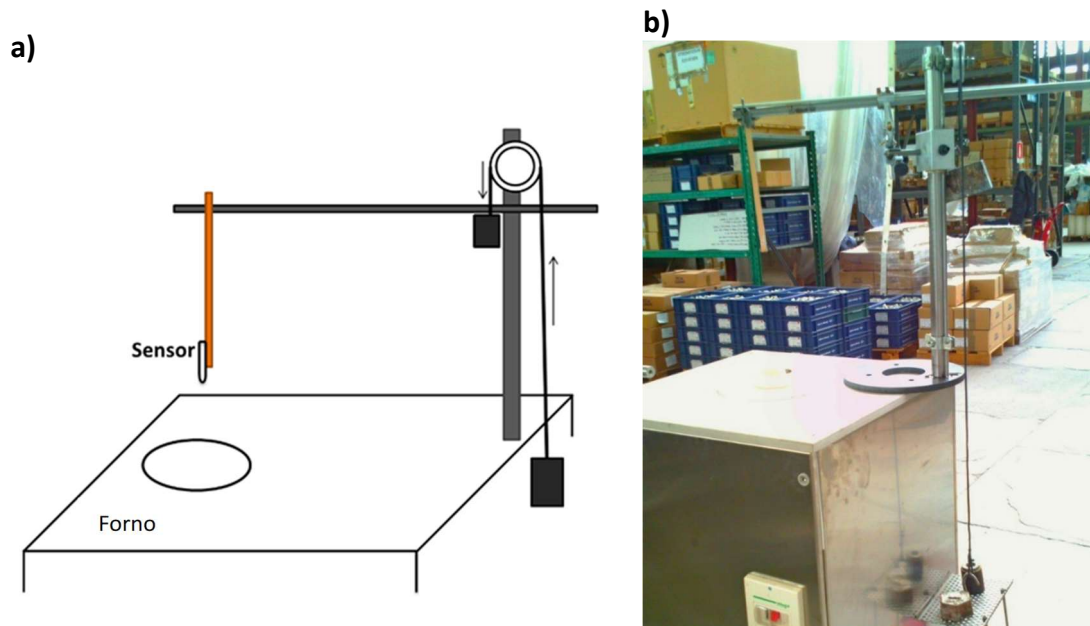


Figura II.11- Representação do sistema mecânico desenvolvido para medidas de choque térmico.

A construção da montagem experimental envolveu ainda o desenvolvimento de porta-amostras adequados para testar o choque térmico em pastilhas (Figura II.12). As pastilhas testadas tinham por base a composição dos tubos.

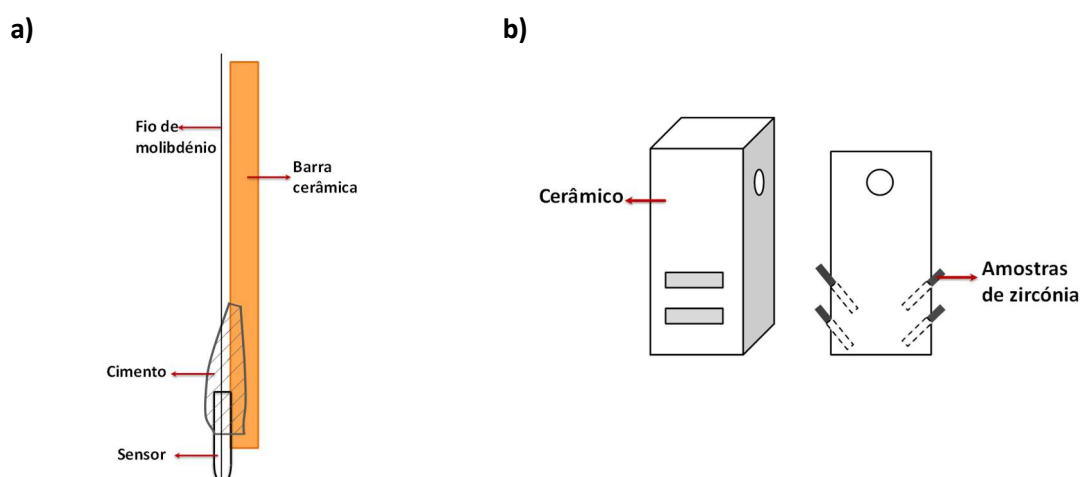


Figura II.12- Representação esquemática dos porta-amostras desenvolvidos: a) para tubos e b) para pastilhas.

No caso de ensaios com pastilhas foi realizado apenas um teste para cada lote em estudo, pelos motivos apresentados na discussão destes resultados. No caso dos tubos foram realizados diversos ensaios, tendo-se numa fase avançada do trabalho adaptado a montagem para ser possível ler o sinal do sensor durante o ensaio.

III. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados do trabalho experimental realizado, efetuando-se a sua discussão em paralelo. O capítulo inicia com a apresentação dos resultados obtidos com os eletrólitos. Após uma breve apresentação das características de diferentes materiais usados em sensores comerciais (aqui designados de materiais de referência) proceder-se-á à apresentação do trabalho baseado em materiais integralmente preparados no laboratório ou fornecidos pelo parceiro industrial, começando pela avaliação do efeito da composição e posteriormente do efeito do ciclo de sinterização (só arrefecimento) no comportamento. No essencial esta análise incidirá sobre a caracterização estrutural, microestrutural, dilatométrica, mecânica (dureza) e elétrica (condutividade elétrica a baixa temperatura) destes materiais. No final da apresentação destes resultados será feita uma análise global destes ensaios com realce para o tratamento cruzado de informação obtida por DRX, MEV e DIL. Este é porventura um dos contributos mais originais deste trabalho, onde se pretendeu identificar e ultrapassar um conjunto sério de limitações na caracterização estrutural por DRX de cerâmicos sinterizados, usada sem reservas ao longo de quase cinquenta anos.

Numa segunda parte deste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização eletroquímica e elétrica ($P_{(-)}$ e condutividade total a alta temperatura) de

séries piloto de tubos preparadas em ambiente industrial. Independentemente de pequenas flutuações de características, os tubos aqui usados pertencem ao que poderia chamar-se de tipo padrão (mesma composição, mesmo processamento, ainda que produzidos em diferentes momentos). Esta apresentação antecederá alguns resultados dos ensaios de resistência ao choque térmico feitos em aço fundido. Todos os ensaios relatados nesta fase tiveram por base desenvolvimentos experimentais originais, incluindo células e metodologias de medição compatíveis com as exigências das técnicas e elevadas temperaturas de operação. Como complemento deste trabalho, muito centrado na avaliação de tubos padrão de Mg-PSZ, serão analisados os resultados obtidos com diversos materiais de eletrodo e em testes de sensores (avaliação de desvios ao comportamento ideal).

Para finalizar será dedicada uma breve e última secção ao processo industrial, envolvendo somente séries piloto. Aqui serão tratadas algumas situações estudadas quer por solicitação do parceiro industrial quer pela relevância que as mesmas poderiam ter face aos resultados obtidos no trabalho laboratorial.

3.1. Eletrólito

O trabalho desenvolvido teve por objetivo identificar uma gama de composições e condições de processamento compatíveis com a utilização da Mg-PSZ como eletrólito para sensores de oxigénio para aço fundido. Existindo no mercado mundial diferentes fabricantes deste tipo de dispositivos, considerou-se essencial conhecer as suas características no sentido de verificar em que circunstâncias se poderiam obter materiais competitivos em relação aos existentes. As análises realizadas sobre diferentes sensores existentes no mercado só foram possíveis decorrido mais de um ano do início deste trabalho. Na realidade, os poucos fabricantes destes dispositivos possuem políticas comerciais muito restritivas, com venda exclusiva dos seus produtos a utilizadores industriais, constituindo-se redes muito herméticas entre fabricantes e utilizadores. Assim, importa referir que só muito tardiamente foi possível usar esta informação em apoio do trabalho desenvolvido.

A informação apresentada sobre os materiais de referência e outros estudados neste trabalho está condicionada por razões decorrentes dos interesses legítimos do parceiro empresarial em termos de divulgação de informação que pode de algum modo ser considerada sensível. Assim, na listagem dos materiais de referência omite-se a origem dos mesmos (fabricante). Em tabelas consecutivas estes materiais são designados somente por referências genéricas tipo R_i ($i=1, 2, \dots, n$), podendo a mesma referência R_1 corresponder a diferentes materiais em diferentes tabelas. Atendendo à estreita gama de valores das composições em análise, esta falta de detalhe na informação não prejudica em nada a compreensão do que são as características essenciais deste tipo de materiais.

Finalmente, relativamente aos materiais de séries piloto produzidas em ambiente industrial, estarão também omissos diferentes níveis de detalhe.

3.1.1. Materiais de referência

3.1.1.1. Composição química e de fases

Com base no conhecimento existente dos materiais envolvidos (Mg-PSZ), iniciou-se a análise dos materiais de referência pela composição química e de fases. Os resultados apresentados na Tabela III.1 foram obtidos mediante prestação de serviços por parte de uma empresa internacional altamente qualificada para este tipo de análises. Em termos de composição química verifica-se que a generalidade dos materiais possui entre cerca de 2 e 2,8% p/p de MgO, o que corresponde em percentagem molar ao intervalo aproximado de 5,9 e 8,1% (como já foi referido, a concentração em MgO será normalmente expressa desta forma pelo que somente se explicitarão as situações distintas).

A generalidade dos materiais possui uma percentagem significativa de HfO_2 (cerca de 1% p/p), o que se entende pela difícil separação deste óxido da zircónia, por motivos de afinidade química e coexistência nas matérias-primas originais. É igualmente significativa a presença de quantidades detetáveis de SiO_2 e Al_2O_3 , presumindo-se que

o primeiro constituinte decorra do (moderado) nível de pureza das matérias-primas, enquanto o segundo óxido corresponderá a um aditivo frequente neste tipo de materiais, introduzido com o objetivo de anular diversos efeitos negativos do SiO_2 , nomeadamente em termos de transporte iónico. Este efeito encontra-se bastante discutido na literatura, sendo normalmente designado por efeito escavadora (*scavenging effect*).

Assume-se que a adição de alumina origina a sua combinação química com a sílica dispersa nas fronteiras de grão, originando uma fase secundária que estará normalmente localizada em pontos de contacto triplo entre grãos de zircónia [102]. Contrariamente ao efeito de bloqueio do transporte iónico da fase dispersa nas fronteiras de grão, a localização em pontos de contacto triplo possui um papel marginal no comportamento elétrico deste material. Este efeito poderá assim ser entendido como equivalente aos modernos modelos de imobilização de vírus em quarentena em computadores. Embora não sejam removidos do sistema, os seus efeitos são anulados.

De entre os dopantes tradicionais da zircónia encontram-se vestígios de Y_2O_3 e concentrações um pouco mais significativas de CaO . Pelos valores observados isto poderá corresponder a adições intencionais no caso do CaO (papel em muito idêntico ao do MgO) ou uma ocorrência marginal, não intencional, no caso do Y_2O_3 . De entre eventuais metais de transição somente o Fe_2O_3 parece estar presente em quantidade assinalável. Os resultados apresentados omitem outros (óxidos de) elementos presentes em concentrações ainda mais modestas. Este tipo de composição química não se encontra longe do mencionado na literatura quer em termos de constituintes principais quer de impurezas.

Tabela III.1- Composições químicas de diferentes materiais usados em sensores comerciais de Mg-PSZ.

Amostra	Óxido (% p/p)							
	ZrO ₂	MgO	HfO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Y ₂ O ₃
R1	92,10	2,80	1,70	0,84	1,12	0,80	0,53	0,11
R2	94,81	2,18	1,70	0,51	0,36	0,10	0,26	0,08
R3	93,44	2,75	1,64	0,54	0,91	0,08	0,50	0,14
R4	94,95	2,18	1,73	0,28	0,35	0,40	0,10	0,01
R5	95,30	2,31	1,51	0,34	0,04	0,38	0,10	0,02
R6	95,13	2,36	1,56	0,43	0,16	0,28	0,06	0,02
R7	94,58	2,02	0,97	0,60	1,38	0,16	0,23	0,06
R8	94,32	2,09	0,97	0,52	1,66	0,14	0,24	0,06
R9	94,38	2,07	1,01	0,60	1,51	0,13	0,24	0,06
R10	94,46	2,05	0,97	0,66	1,38	0,15	0,27	0,06
R11	94,62	2,03	0,99	0,51	1,44	0,12	0,23	0,06

Relativamente à composição em fases de alguns destes materiais, os resultados encontram-se nas Tabelas Tabela III.2 e Tabela III.3. A aparente inconsistência entre valores obtidos com tubos e pós será oportunamente discutida. Como ponto relevante importa assinalar que os pós possuem cerca de 30 % de fase cúbica enquanto os tubos aparentam ter mais de 40% de fase monoclinica.

Tabela III.2- Composição em fases de amostras de sensores comerciais, incluindo resultados obtidos com o cerâmico denso e após moagem.

Amostra	De tubos			De pós	
	M (% p/p)	T (% p/p)	C (% p/p)	M (% p/p)	C (% p/p)
R1	43,8	45,6	10,6	71,0	29,0
R2	45,5	45,5	9,0	71,2	28,8
R3	47,9	44,9	7,2	70,1	29,9
R4	66,0	22,9	11,1	71,0	29,0
R5	47,8	41,7	10,5	71,1	28,9

Relativamente aos parâmetros de rede (Tabela III.3), estes encontram-se dentro de gamas usualmente mencionadas na literatura para as fases envolvidas [103, 104], não merecendo considerações especiais.

Tabela III.3- Parâmetros de rede das fases de diferentes amostras comerciais.

Amostra	Parâmetros de rede (a, b, c/Å e β /°)						
	M				T		C
	a	b	c	β	a	c	a
R1	5,2607	5,2082	5,3302	99,152	3,5548	5,2440	5,0917
R2	5,1647	5,2167	5,3302	99,147	3,5623	5,2769	5,0965
R3	5,1648	5,2143	5,3286	99,151	3,5731	5,2030	5,0901
R4	5,1614	5,2111	5,3249	99,182	3,5250	5,2442	5,0916
R5	5,1656	5,2095	5,3313	99,132	3,5732	5,2572	5,0925

3.1.1.2. Microestrutura

Sendo a composição química e de fases muito importantes, a microestrutura tem um papel essencial nomeadamente em termos de comportamento mecânico e térmico. Nesta secção apresentam-se diferentes observações feitas com distintos materiais de referência. Por razões que se prendem com a aprendizagem feita sobre este tema (já descrita no capítulo sobre realização experimental), alguns resultados envolvem materiais polidos e atacados quimicamente enquanto que outros resultados envolvem amostras observadas sem qualquer tipo de ataque químico ou térmico. Esta diversidade decorre de em alguns casos só ter sido possível arranjar um exemplar para análise, não sendo viável a sua utilização em mais de um modo de preparação.

A microestrutura do sensor de referência R1 (Figura III.1) revelou grandes grãos de zircónia repletos de agulhas presumivelmente de fases T e/ou M orientadas aleatoriamente e com vários tamanhos. Foi também possível observar pequenos grãos de zircónia sem agulhas e precipitados de alumina combinados com magnésia, localizados em limites de grãos ou dentro dos grãos grandes.

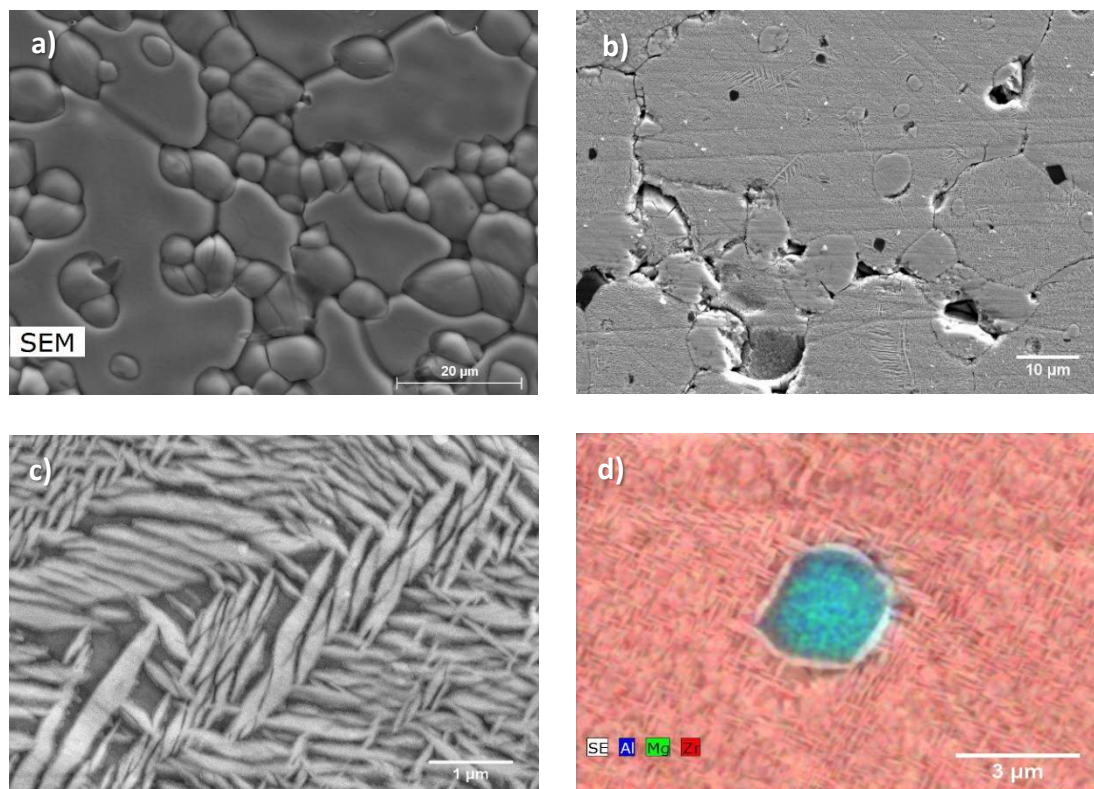


Figura III.1- Micrografias da referência R1: a) e b) imagens de baixa ampliação da secção do tubo, sem e com polimento; c) detalhe de precipitados provavelmente de fase T e/ou M; d) mapa de composição química elementar onde se vê um precipitado de alumina (ou algum composto envolvendo alumínio e magnésio, e.g. MgAl_2O_4) dentro de um grão de zircónia.

A Figura III.2 mostra os resultados da observação das referências R2 e R3 após ataque químico. Estas duas amostras são de um mesmo fornecedor (ainda que de modelos distintos) e presumivelmente deveriam ter características semelhantes. O sensor R2 tem grãos maiores que a referência R3. Isso aparentemente resulta em diferentes estabilidades face ao ataque químico. De facto, para o mesmo tempo de imersão em ácido, a referência R3 foi mais atacada do que a referência R2. Em ambos os casos, não há evidência de precipitados de fases secundárias com magnésio, porventura removidas durante o ataque ácido. Estas duas referências mostram ainda uma distribuição de tamanho de agulhas muito uniforme, sem observação das formações maiores encontradas na referência R1 (Figura III.1).

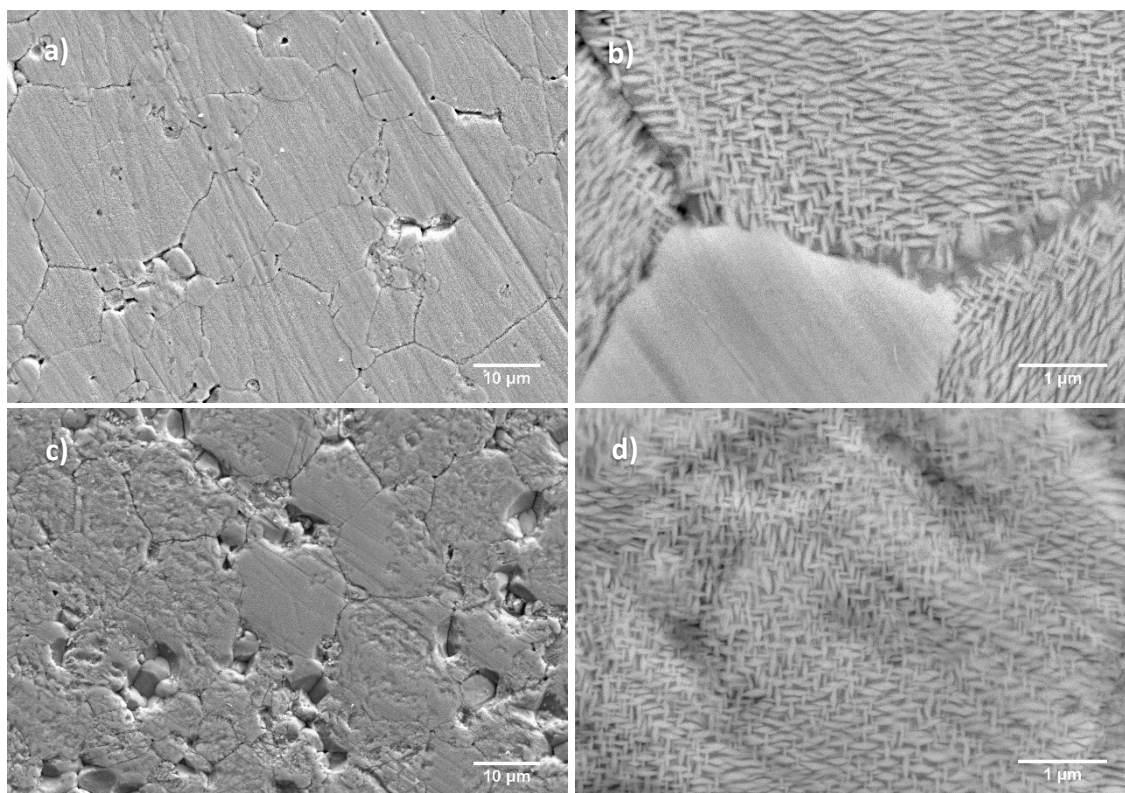


Figura III.2- Micrografias da referência R2 (a e b) e da referência R3 (c e d) preparadas com polimento e ataque ácido.

As observações por MEV/EDS dos sensores R4 são apresentadas na Figura III.3. As microestruturas parecem bastante regulares com vestígios de grãos grandes de fase C, cercados por pequenos grãos provavelmente das fases de menor simetria. A análise mais profunda dos detalhes microestruturais em amostras polidas e sujeitas a ataque químico revelou novamente a presença de cristais em forma de agulhas dentro dos grãos grandes, neste caso agulhas com duas dimensões distintas, tal como verificado com o material R1.

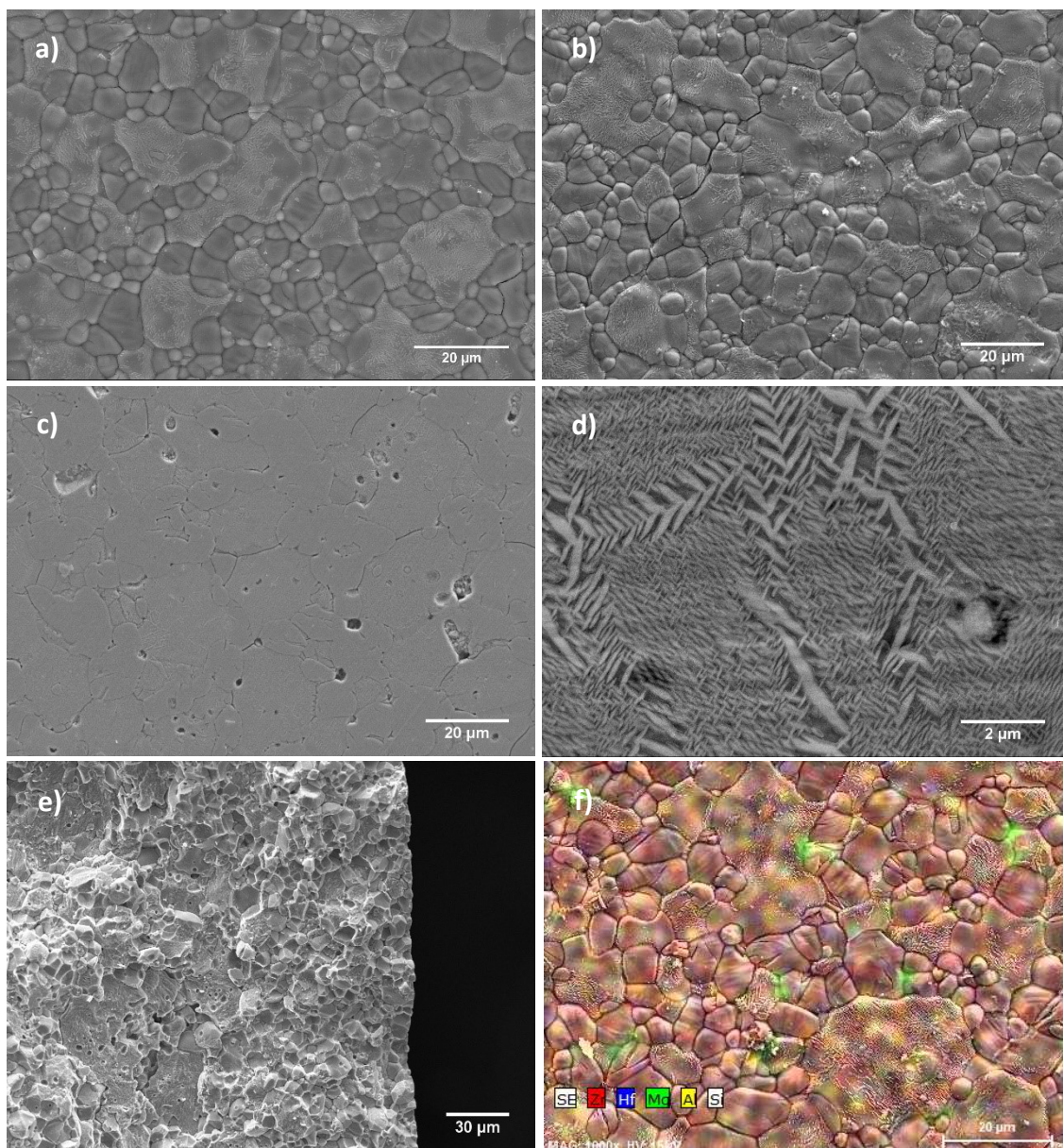


Figura III.3- Imagens de MEV de tubos de referência R4: a) superfície exterior; b) superfície interior; c) e d) secção transversal do tubo polida; f) mapa de elementos da superfície exterior do tubo.

Em resumo, o estudo de tubos de referência revelou tipos diferentes de microestruturas, em parte consequência das diferentes composições químicas (com e sem alumina) mas seguramente influenciadas pelo perfil de sinterização. A referência R1 com precipitados tipo aciculares de tamanho variável possuía ainda precipitados de alumina dispersos na matriz de zircônia. Nos sensores R2 e R3 as agulhas possuem uma distribuição de tamanho muito estreita, sem presença de agulhas grandes. Em R4

verificou-se novamente uma distribuição de tamanho de precipitados aciculares dentro da matriz cúbica.

Em todos os casos verifica-se a presença de grãos grandes com dimensões superiores a 10 μm , que deverão corresponder à fase cúbica formada a alta temperatura. Na periferia destes grãos maiores encontram-se populações de grãos de menor dimensão que deverão corresponder às fases de menor simetria formadas durante o arrefecimento. Esta ideia seria mais tarde confirmada por análise química de regiões com predominância dos grãos grandes ou dos pequenos, onde foram encontradas substanciais diferenças de teor em MgO, na linha do esperado para as fases C (teor elevado) ou T e M (teor modesto).

Este tipo de desenvolvimento microestrutural (agulhas, grãos grandes e pequenos) estará fortemente influenciado pelo processo de arrefecimento, menos pela composição química (próxima nos materiais considerados). Tratando-se da formação de segundas fases a partir de uma matriz predominantemente cúbica, o processo dominante poderá ser a nucleação (arrefecimento rápido, não permitindo difusão iônica a distâncias substanciais), ou o crescimento de partículas, envolvendo a difusão a distâncias maiores.

A repartição de MgO e entre fases C e T durante o arrefecimento inicial (acima da temperatura eutectóide), com ainda elevada mobilidade catiónica, deverá estar na origem da formação de novos grãos (T) na periferia dos originais (C). Por outro lado, a formação de agulhas no seio da fase C aponta para restrições consideráveis em termos de difusão catiónica, sugerindo ser o processo dominante abaixo da temperatura eutectóide. A população relativa de agulhas deverá ser consequência da taxa de arrefecimento inicial, acima da temperatura eutectóide. A (distribuição da) dimensão relativa das agulhas deverá refletir a taxa de arrefecimento abaixo da temperatura eutectóide. Não resultando nenhuma novidade considerável das observações dos materiais de referência, fica aqui espelhada a diversidade de situações encontradas em sensores comerciais.

3.1.1.3. Comportamento térmico

Na Figura III.4 apresenta-se o comportamento dilatométrico de um tubo de referência quando sujeito a aquecimento e arrefecimento. Além da histerese óbvia e frequentes vezes referida na literatura [91][105][106], é particularmente relevante a existência de dois desvios ao comportamento linear verificados no aquecimento inicial. Perto dos 600 °C verifica-se uma primeira mudança acentuada de declive que chega mesmo à inversão da tendência expansiva inicialmente verificada. Esta realidade foi já referida na introdução e admite-se que corresponda à transição de fase das pequenas agulhas de fase M dispersas no seio de grãos de fase C. A segunda variação de comportamento observa-se por volta dos 1200 °C e coincide já com o que seria de esperar em termos de diagrama de fases para a transição normal entre fases M e T.

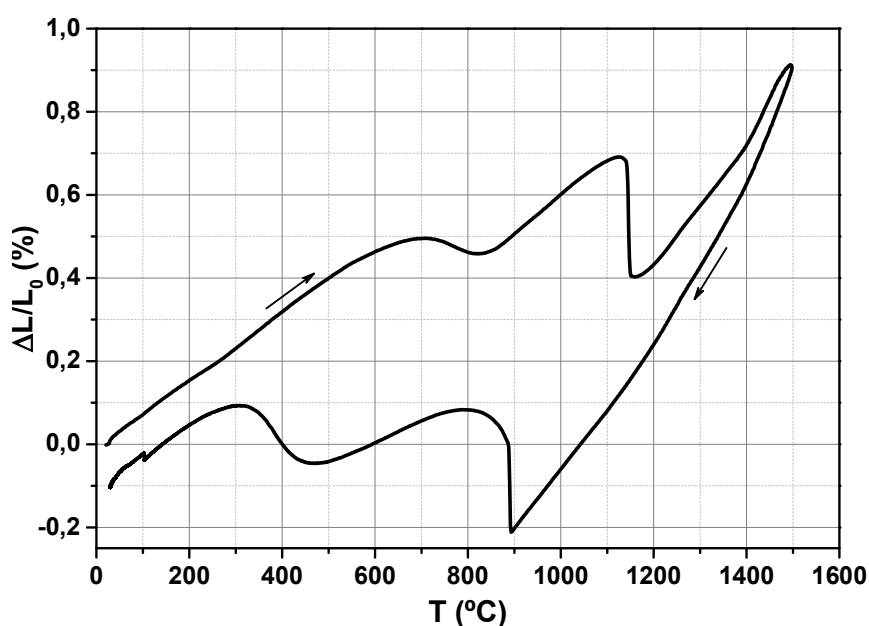


Figura III.4- Curva dilatométrica de uma amostra de referência, as setas indicam o sentido da variação da temperatura, a taxa de aquecimento/arrefecimento utilizada foi de 10 °C/min.

3.1.1.4. Comportamento elétrico

A Figura III.5 apresenta dois espectros de impedância obtidos com tubos de sensores comerciais a diferentes temperaturas. Sendo evidente a semelhança global entre comportamentos, ainda assim é significativa a diferença nos espectros de impedância a mais baixa temperatura, onde se parece adivinhar a presença de dois arcos, um a frequências altas e outro a frequências intermédias. Num dos casos o arco de frequências intermédias é relativamente mais pequeno do que o de frequências elevadas, o que num eletrólito normal poderia corresponder somente a uma diferença microestrutural envolvendo uma menor densidade de fronteiras de grão. Contudo, há que recordar estar-se na presença de três fases com comportamentos elétricos distintos, pelo que este tipo de análise tem naturais limitações. Este tipo de discussão será retomado mais tarde quando da apresentação dos resultados obtidos com amostras preparadas em ambiente laboratorial.

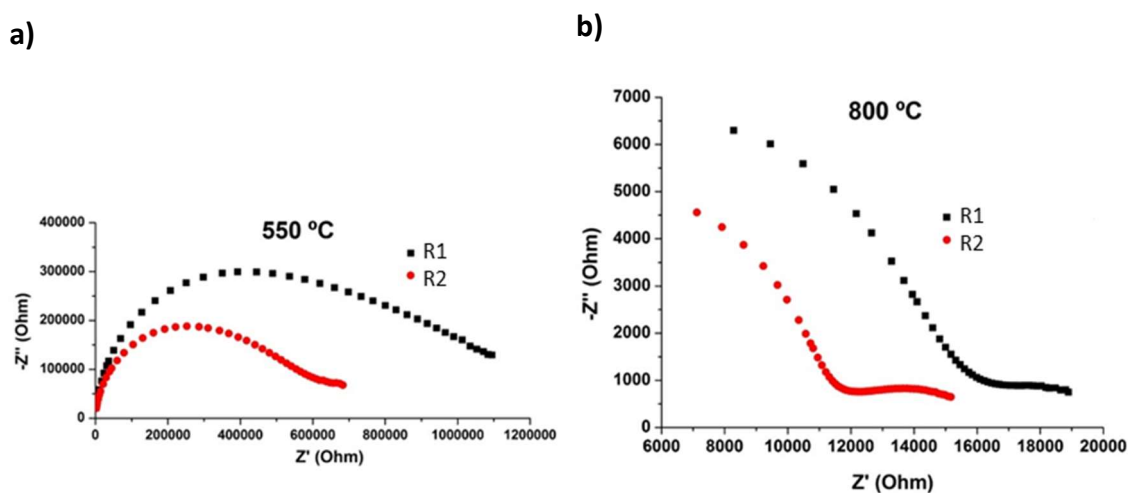


Figura III.5- Espectros de impedância a 550 °C (a) e a 800 °C (b), em ar, de tubos de referência de dois fornecedores distintos.

3.1.1.5. Dureza

Realizaram-se alguns ensaios de medição de dureza em amostras de tubos comerciais, com os resultados apresentados nas Figura III.6 e Tabela III.4. Em geral as fissuras encontradas nos limites das marcas do indentador terminam em fronteiras de

grão ou veem a sua propagação condicionada pela aparente existência de um mecanismo ativo de tenacificação. Isto parece explicar a necessidade de ter também alguma fase tetragonal apta a transformar-se em fase monoclínica quando na presença de uma fissura.

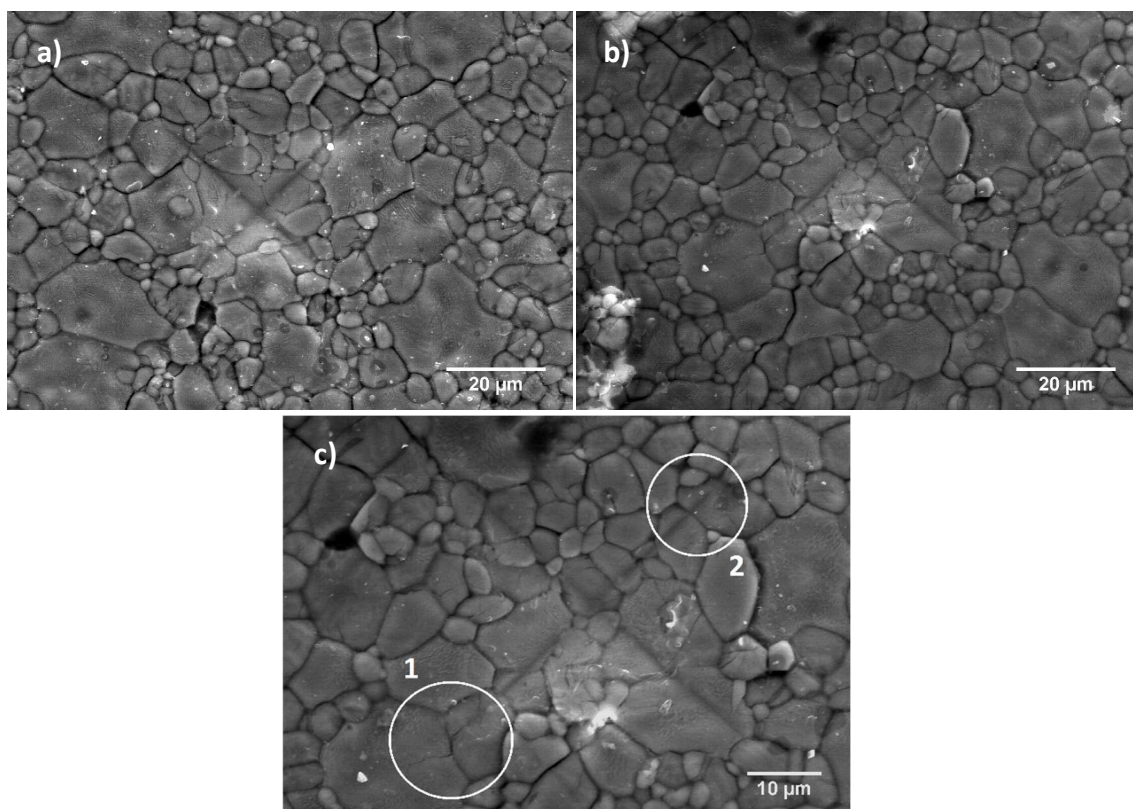


Figura III.6- Micro indentações na superfície de amostras de referência: a) e b) de duas indentações distintas; c) ampliação da indentação da figura b) com os seguintes destaques: 1- terminação da indentação com propagação de fissura e 2- terminação da indentação sem propagação de fissura.

A análise das marcas de indentação também se revelou em alguns casos problemática. Tendo sido feitas medições iniciais usando microscopia ótica (MO) e mais tarde MEV, verificou-se que a resolução conseguida com a MO era insuficiente para garantir uma análise rigorosa das dimensões das fissuras. O mesmo era verdade relativamente à análise da sua propagação ou terminação.

Tabela III.4- Tabela resumo dos valores de microdureza para diferentes amostras de referência. Carga aplicada durante as medições: 1,5 kg.

Amostras	HV média (GPa)
R1	9,0 (MO)
R2	
R3	
R4	14,7 (MEV)
R5	

Os valores de microdureza da Tabela III.4 estão dentro da ordem de grandeza dos valores típicos destes materiais [107].

3.1.1.6. Considerações finais

Os resultados das análises feitas sobre tubos de sensores comerciais foram pouco esclarecedores relativamente ao conhecimento disponível na literatura sobre este tema, já que se encontrou uma diversidade substancial de situações em termos de composição química, composição de fases e microestrutura, usando como exemplos as características estudadas em maior detalhe. Esta diversidade de situações é reveladora da existência de materiais distintos com características concorrenciais, mas deixa claramente em aberto a questão da sua compatibilidade total.

Note-se que os sensores são vendidos juntamente com unidades de medida dos mesmos fabricantes, que possuem programas específicos de tratamento dos seus sinais. Em alguns casos são divulgadas as relações pretensamente usadas para o cálculo da atividade química de oxigénio, que incluem contributos óbvios relacionados com a atividade química do oxigénio no eléctrodo de referência, compensação de efeitos termoelétricos associados a metais distintos no interior e exterior do sensor, mas também outros termos de correção sem origem óbvia. Atendendo às diferentes características composicionais e microestruturais já referidas, é elevada a probabilidade de diferentes sensores originarem sinais distintos em condições idênticas, já que deverão possuir distintos valores de $P_{(-)}$. A situação agrava-se quando os valores de

atividade química de oxigênio são muito reduzidos, já que aí se tornam mais acentuadas as diferenças decorrentes de diferentes valores de $P_{(-)}$

Este cenário de diversidade contribui para relações de fidelidade comercial entre fornecedores e utilizadores, já que uma troca de fornecedor de sensor implica uma troca de elemento de medição. A entrada de um novo fabricante de sensores no mercado exigirá a colagem completa em termos de características de um dos fabricantes existentes (e ficará limitada à área de influência comercial desse fabricante) ou implicará a oferta de um pacote integrado de produtos e serviços, nomeadamente do medidor e processador de sinal.

3.1.2. Materiais preparados em laboratório

3.1.2.1. Efeito da composição

Nesta secção serão discutidos os resultados obtidos com amostras com diversos teores de magnésio e com um arrefecimento direto desde a temperatura máxima de sinterização (1700 °C) até à temperatura ambiente, com uma taxa de 2 °C/min. A classificação adotada para as várias composições preparadas (elevado, médio e baixo teor em Mg) tem em vista agrupar materiais por analogia de propriedades.

3.1.2.1.1. Caracterização estrutural

Todas as composições foram analisadas por DRX em volume e em pó, com os resultados indicados na Figura III.7 e Figura III.8.

Na Figura III.7-a) são apresentados os resultados de DRX das amostras com baixa percentagem molar de magnésia (2,5 a 6%). A relação de intensidades dos picos principais indica que nesta classe de materiais há uma predominância da fase M. À

medida que o teor de magnésio aumenta esta tendência inverte-se, podendo tornar-se dominantes as fases de alta temperatura (Figura III.7-c).

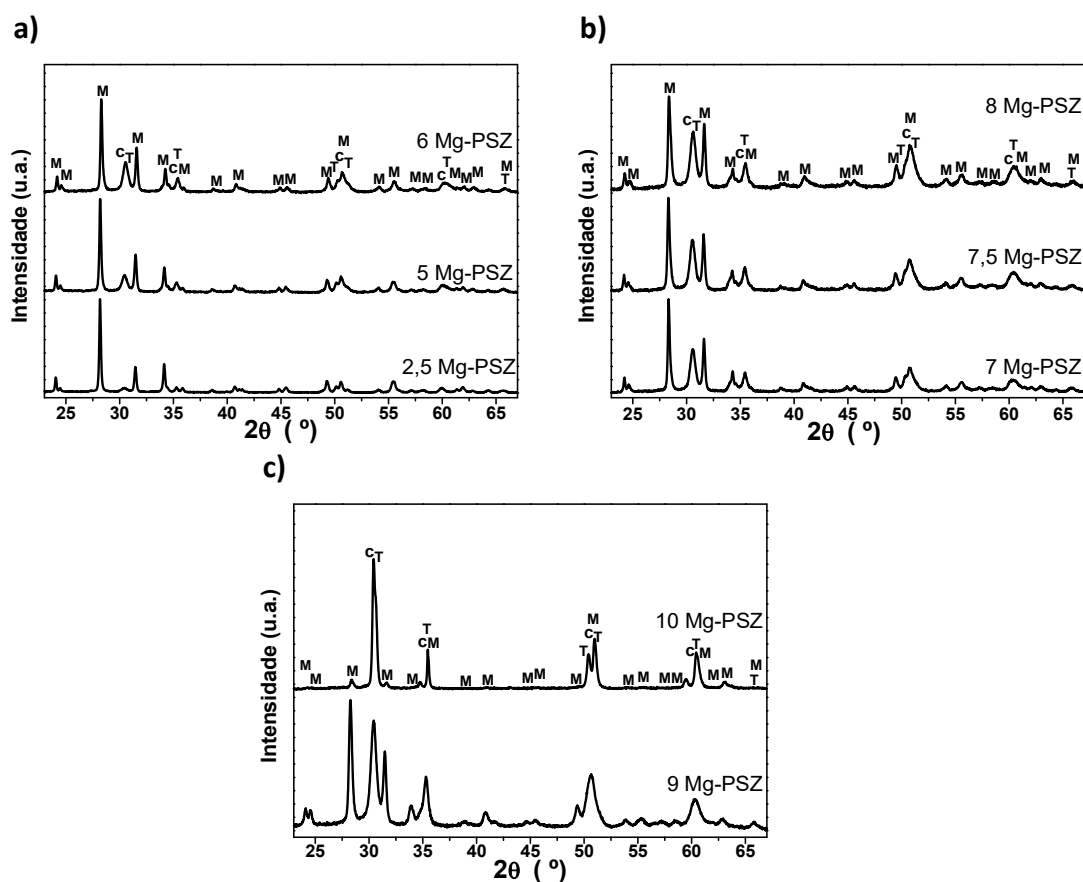


Figura III.7-Padrões de difração de raios-X de amostras em volume com diferentes teores de magnésio: a) baixo (2,5 a 6%), b) intermédio (7 a 8%) e c) alto (9 e 10%).

Os padrões de difração de todas as amostras revelam a conhecida sobreposição entre os picos das fases C e T, que dificulta a quantificação de fases. São múltiplas as referências a este propósito, sendo normalmente assumida somente como eficaz a separação entre teores de fase M e C+T [108, 109]. Dada a complexidade encontrada na análise dos padrões de difração obtidos para as amostras em volume, a análise dos pós (obtidos por moagem das mesmas) oferece uma opção viável para conhecer a evolução do teor de fase cúbica nestes materiais. Na realidade, a moagem somente provoca a transformação da fase T em M, deixando intacta a fase C. Na Figura III.8 são apresentados os resultados da DRX dos pós, onde fica claro um aumento da fase C com

o teor de dopante. Os intensos picos de fase M são explicados pela subida do teor desta fase nos pós devido à já referida transformação $T \rightarrow M$ observada com a moagem.

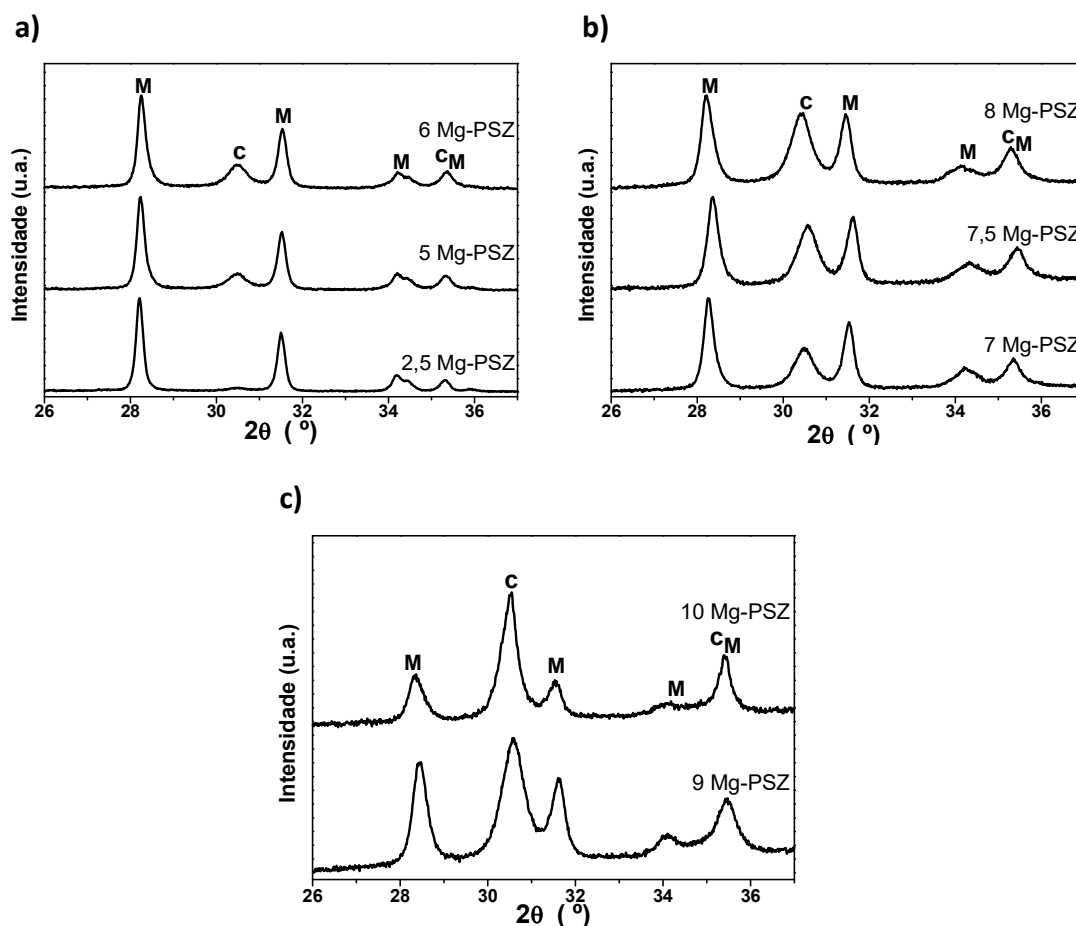


Figura III.8- Padrões de difração de raios-X de amostras em pó com diferentes teores de magnésio: a) baixo (2,5 a 6%), b) intermédio (7 a 8%) e c) alto (9 e 10%).

A análise qualitativa destes resultados não é suficiente para avaliar o efeito da composição química em termos de teor em fases cristalinas. Por este motivo recorreu-se ao método de quantificação de fases cristalinas de *Rietveld*. Numa fase inicial do trabalho o ajuste foi testado com recurso a três pacotes de *software*: GSAS, HighScore e FullProf. Dada a relevância deste trabalho em termos de enquadramento de opções e limitações dos recursos existentes, será aqui apresentado e discutido o caso de duas amostras de 7Mg-PSZ envolvendo um ciclo de sinterização em meio industrial (forno de séries piloto) sendo analisados os resultados obtidos em volume e em pó. Os respetivos

difratogramas são apresentados na Figura III.9 e os resultados quantitativos dos respectivos ajustes são mostrados na Tabela III.5.

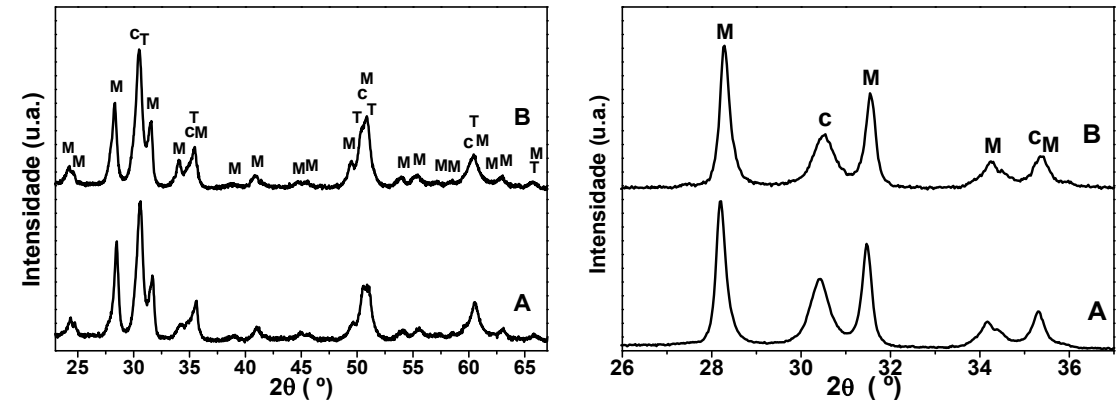


Figura III.9- Padrões de DRX obtidos a partir de amostras distintas de 7Mg-PSZ, utilizadas para testar o procedimento de ajuste: a) amostras em volume e b) amostras em pó.

As análises realizadas sobre as amostras em pó são um bom exemplo de elevado grau de confiança na qualidade e reprodutibilidade dos resultados. De um modo geral é observado um teor de cerca de 30% p/p de fase C e 70% p/p de fase M. No caso da análise em cerâmicos sinterizados (volume) constata-se uma situação distinta. O teor de fase M é claramente mais baixo do que no pó, mas a distinção entre fases T e C é difícil. No pó o polimorfo T não está presente e a quantificação de fases torna-se mais fácil.

Tabela III.5- Composição de fases estimada usando os mesmos dados de partida (ver Figura III.9), mas recorrendo a distintos pacotes de *software* e procedimentos, para amostras de 7Mg-PSZ.

Amostra		Composição de fases (% p/p)											
		HighScore				FullProf				GSAS			
		χ^2	M	C	T	χ^2	M	C	T	χ^2	M	C	T
A	Volume	3,1	48,6	27,8	23,6	5,2	17,7	3,4	78,9	3,9	56,8	19,4	23,8
	Pó	8,9	67,6	32,4	-	5,3	70,5	29,5	-	7,4	69,0	31,0	–
B	Volume	2,8	45,1	24,4	30,5	4,2	21,3	9,8	68,9	4,3	51,4	12,9	35,7
	Pó	4,2	69,1	30,9	-	6,2	71,2	28,8	-	3,1	70,5	29,5	–

Este resultado não foi de todo inesperado, os picos quase sobrepostos das fases C e T dificilmente são analisados com precisão [22, 108–110]. Para além dos materiais de Mg-PSZ serem multifásicos, a questão agrava-se devido à provável existência de gradientes de composição dentro de um mesmo grão (dada a lenta difusão dos catiões

durante o arrefecimento), e de regiões tensionadas. Resumindo, os materiais de Mg-PSZ não são simples misturas de fases com características bem definidas, mas apresentam uma distribuição de efeitos composicionais e de tensões/deformações locais. Em particular, a grande tensão tangencial associada à transformação $T \rightarrow M$ que produz orientações preferenciais nas fases M e T devido a estas se encontrarem tensionadas não existe nas amostras em pó. Isto contribui ainda mais para a complexidade da quantificação de fases nestes sistemas [111].

Entre os muitos fatores que podem influenciar a relação entre a intensidade dos picos difratados num pó e a quantidade de fases destacam-se os efeitos relacionados com a amostra e o equipamento (e.g., erros de contagem, orientação preferencial ou mesmo erros de operação [95]). Este problema pode ser resolvido com um esforço adicional na adequação de todas as etapas do ajuste. No entanto, importa destacar que com um procedimento expedito é pouco provável que se obtenham valores coerentes quando aplicado a amostras em volume. Por outro lado, na análise de difratogramas de pós conseguem-se resultados robustos, uma vez que muitos destes constrangimentos são removidos.

Esta interrupção na apresentação dos resultados obtidos com amostras preparadas em ambiente laboratorial teve como intenção específica ilustrar as dificuldades existentes na quantificação de fases e na identificação de metodologias consistentes de análise de séries de produção. Assim, em termos de trabalho experimental foi necessário assumir um modelo de análise consistente, a usar sobre todos os tipos de amostras produzidas em ambiente industrial. Em termos de controlo de processos industriais não se podem realizar análises envolvendo diferentes modelos de ajuste de resultados experimentais sem se questionar a eficácia dos resultados da análise ou da reprodutibilidade das séries analisadas. Materiais semelhantes analisados de modo idêntico devem originar resultados reprodutíveis sem alteração do procedimento de análise/ajuste. Não se trata de ter um modelo de análise com resultados rigorosos mas de ter um modelo consistente de análise de resultados e de reprodutibilidade entre séries. Esclarecidos os motivos subjacentes a este tipo de

opções, por razões que se prendem com a política de contratação de serviços pela empresa foi assumido o uso exclusivo do FullProf em todas as análises aqui apresentadas, usando sempre uma metodologia consistente de análise.

A Figura III.10 mostra graficamente o resultado da quantificação realizada em volume e em pó de amostras com diversos teores de magnésio (os resultados completos dos ajustes podem ser consultados na Tabela AIII.1 e Tabela AIII.2 em anexo). Os resultados evidenciam as diferenças atrás descritas entre a quantificação obtida a partir das amostras em volume e em pó.

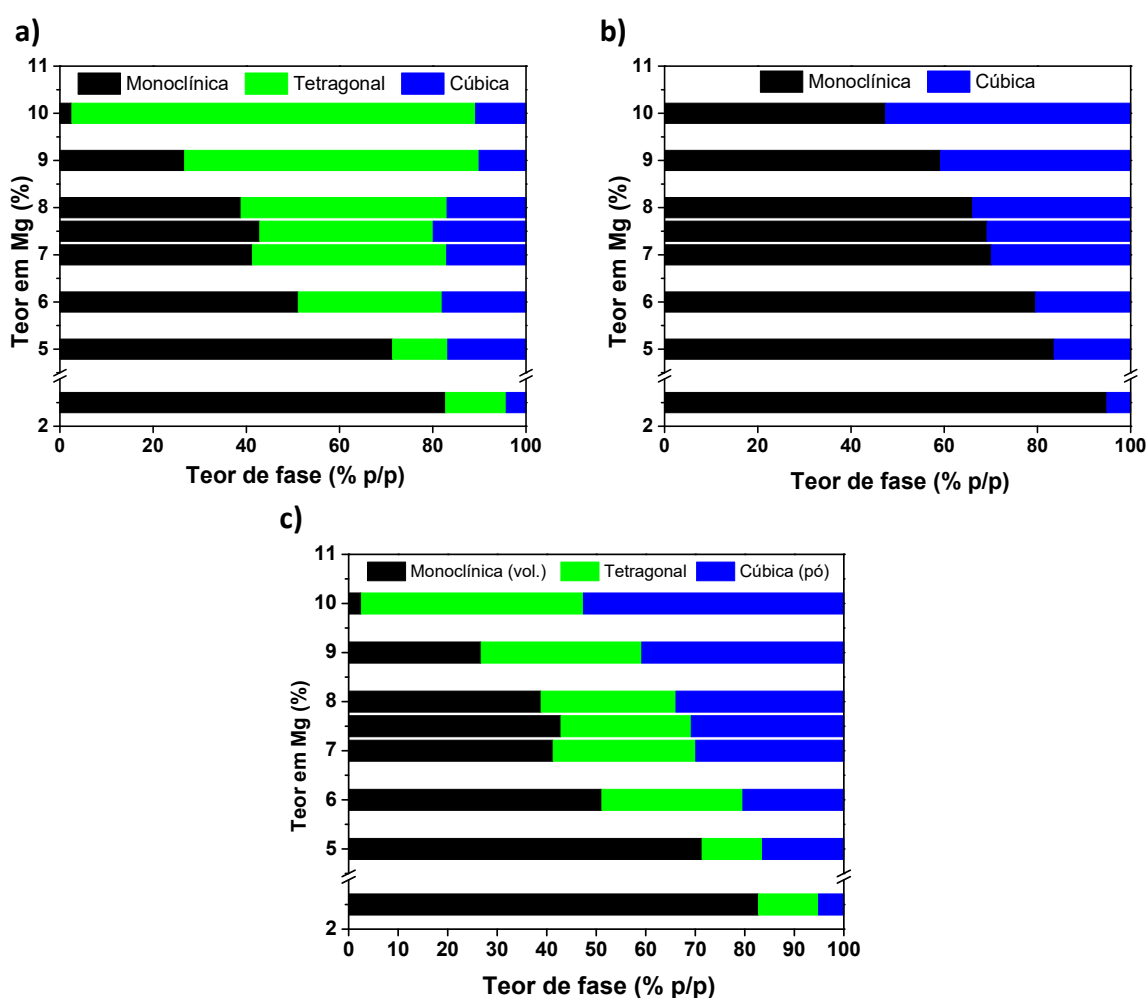


Figura III.10- Representação gráfica do teor em fases cristalinas em função da percentagem de dopante: a) em volume; b) em pó obtido a partir das mesmas amostras e c) combinação das duas anteriores, com representação do teor de fase M em volume e de fase C em pó. O teor de fase T resulta da diferença do total das outras duas fases. Os resultados completos dos ajustes podem ser consultados nas Tabelas AIII.1 e AIII.2 no Anexo III.

Na análise em volume (Figura III.10-a) verifica-se uma relação clara entre o teor de dopante e o teor de fase M, com exceção do intervalo de composições 7 - 8% de MgO onde a pequena variação composicional se revela insuficiente para condicionar a incerteza do ajuste. No que toca às fases C e T é difícil definir uma tendência, refletindo as dificuldades já descritas em separar as contribuições de cada uma das fases para o padrão de difração.

No caso dos ajustes dos pós (Figura III.10-b) a simplificação do sistema revela uma clara relação entre o dopante e a fase C. O desvio entre a quantificação da fase C em volume e em pó demonstra um maior desvio no resultado das análises em composições com maior teor de magnésio. Estes resultados também explicam a importância das composições com cerca de 7% de MgO para originar cerâmicos com cerca de 30% p/p de fase C, valor de referência na análise de sensores comerciais.

Na Figura III.10-c, fruto da combinação da informação das duas figuras anteriores, o teor em fase M resulta da análise em volume e o teor em fase C resulta da análise do pó. Esta figura revela um conjunto de tendências coerentes, com a diminuição progressiva da fase de menor simetria com o aumento do teor em MgO, e o aumento progressivo e paralelo das duas restantes fases. Embora este tipo de tratamento de informação se revele interessante, salienta-se desde já que o resultado obtido para o teor em fase M está condicionado pela interação do feixe de raios-X com a amostra, sendo essencialmente uma análise superficial. Este tema será oportunamente retomado.

3.1.2.1.2. Caracterização microestrutural

Os efeitos microestruturais e composicionais em amostras com diferentes teores de magnésio encontram-se exemplificados na Figura III.11. De uma forma geral observam-se microestruturas típicas de cerâmicos densos, com grãos de diversos tamanhos baseados em zircónia, mas também com pequenas partículas ricas em MgO. A comparação das quatro micrografias da Figura III.11 mostra claramente que nos

materiais com maior teor de MgO há uma predominância dos grãos grandes (C) enquanto para os teores mais baixos abundam os grãos mais pequenos que rodeiam alguns grãos grandes (T e/ou M). A microestrutura das amostras com elevado teor de magnésio (8-10%) é ainda bastante distinta das restantes por possuir poucos precipitados de MgO (Figura III.11-d). Esta microestrutura reflete indiretamente a composição cristalina e estabilidade relativa das fases. A presença maioritária da fase C indicia a possibilidade de preservar esta fase (onde o magnésio é mais solúvel) mesmo após o arrefecimento. Esta observação também é coerente com os resultados obtidos por DRX onde se revelou que o teor em fase monoclinica era residual.

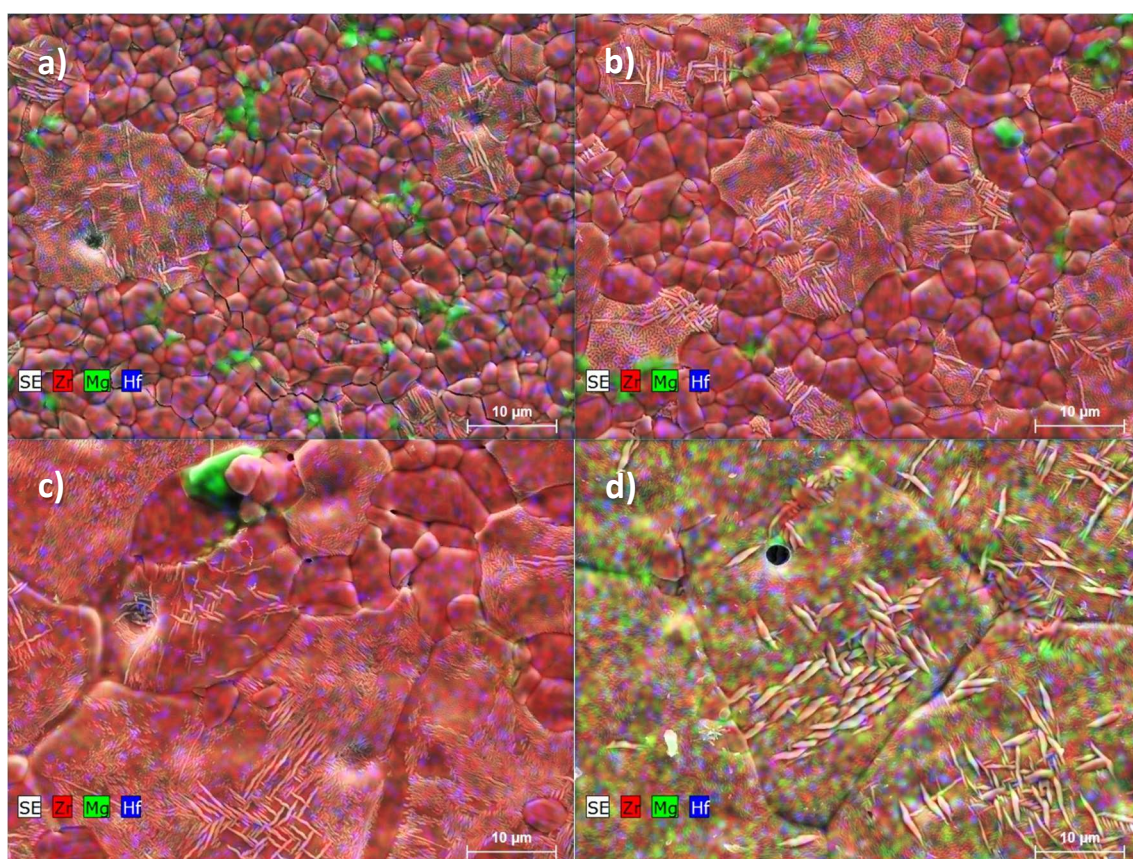


Figura III.11- Microestrutura e mapa de distribuição de elementos de amostras com diferente teor de MgO: a) 2,5%; b) 6%; c) 8% e d) 10%.

Em todas as microestruturas são também observadas formações aciculares no interior de grãos grandes cúbicos. Muitas destas formações têm dimensão nanométrica, não sendo perceptíveis na ampliação utilizada. Esta população de formações aciculares em grãos C é tendencialmente maior nas amostras com menor teor de magnésio, e a

dimensão das mesmas é em média menor. Trata-se de partículas das fases T e/ou M que não conseguem coalescer e originar a formação de novos grãos devido à lenta difusão catiónica. A presença destas agulhas no interior de grãos de fase C implica também que a conversão expansiva $T \rightarrow M$ pode estar parcialmente estrangida devido a tensões locais.

A análise química aqui apresentada na forma de mapa composicional revela em todas as amostras precipitados de óxido de magnésio (a verde). Estes precipitados podem resultar de uma dissolução incompleta do magnésio na zircónia, devido à lenta integração dos catiões na rede cristalina, ou à segregação deste elemento quando do arrefecimento, uma vez que este é pouco solúvel na fase T e quase insolúvel na fase M, como indica o diagrama de fases. Atendendo à presença mais visível das partículas de MgO nos materiais com menor teor global deste dopante, a possibilidade de dissolução incompleta durante a sinterização parece a menos provável das duas hipóteses.

Na Figura III.12 é apresentado o espectro de EDS de uma amostra de 7,5Mg-PSZ onde estão identificados os principais picos dos elementos presentes na amostra. Neste tipo de análise química a intensidade dos picos detetados está relacionada com a concentração de cada um dos elementos. Em todas as amostras estudadas é observado háfnio (a azul) embora de uma forma residual. Como já foi referido quando da análise dos materiais de referência, isto prende-se com a afinidade química deste elemento com o zircónio, sendo difícil separar estes dois elementos. Sabendo que a amostra possui 7,5% de MgO, e que os picos de háfnio são muito menos intensos, fica desta forma clara a presença deste elemento em baixa quantidade.

Por vezes os mapas composicionais parecem indicar uma elevada concentração, com zonas de forte coloração azulada, adotada para identificar a presença do Hf (Figura III.11), mas isto reflete apenas o modelo de sobreposição de cores utilizado pelo *software* para identificar a distribuição de elementos. A presença de carbono na amostra (Figura III.12) deve-se à necessidade de depositar um filme condutor à superfície para observação em MEV.

A análise por EDS ao longo de uma linha desta mesma composição (Figura III.13), revela que grãos mais pequenos apresentam uma maior depleção em magnésio do que os maiores. Estes efeitos são também reportados na literatura [15]. Os grãos grandes cúbicos (com maior teor de magnésio), que se formam à temperatura máxima de sinterização, começam a decompor-se em fase T (com menor teor de magnésio).

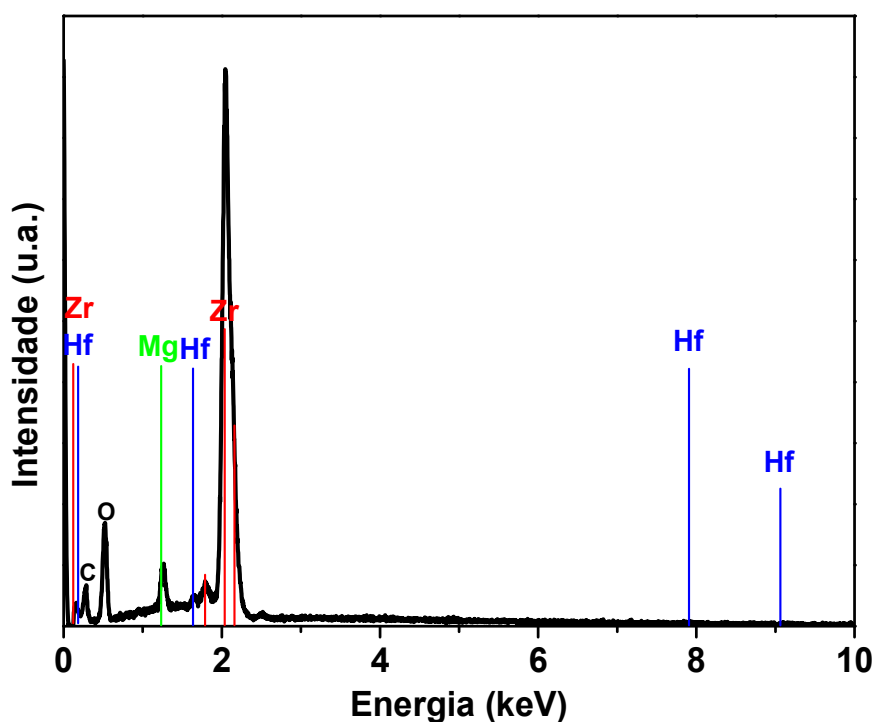


Figura III.12- Espectro de EDS de uma amostra de 7,5 Mg-PSZ, onde são identificados os picos principais dos elementos encontrados na amostra: zircónio (a vermelho), magnésio (a verde), háfio (a azul), oxigénio e carbono (proveniente do filme condutor depositado na amostra).

O pico de Mg aparentemente inexplicável no gráfico da Figura III.13 provavelmente deve-se ao facto de esta não ser uma análise totalmente local sofrendo interferência das regiões vizinhas à que se pretende analisar. Neste caso poderá estar influenciado pela presença próxima de um precipitado de magnésio que na figura aparece mais escuro do que a matriz de zircónia, podendo igualmente incluir efeitos de outras partículas abaixo da superfície, invisíveis nesta figura, mas potencialmente dentro do volume de interação deste tipo de análise.

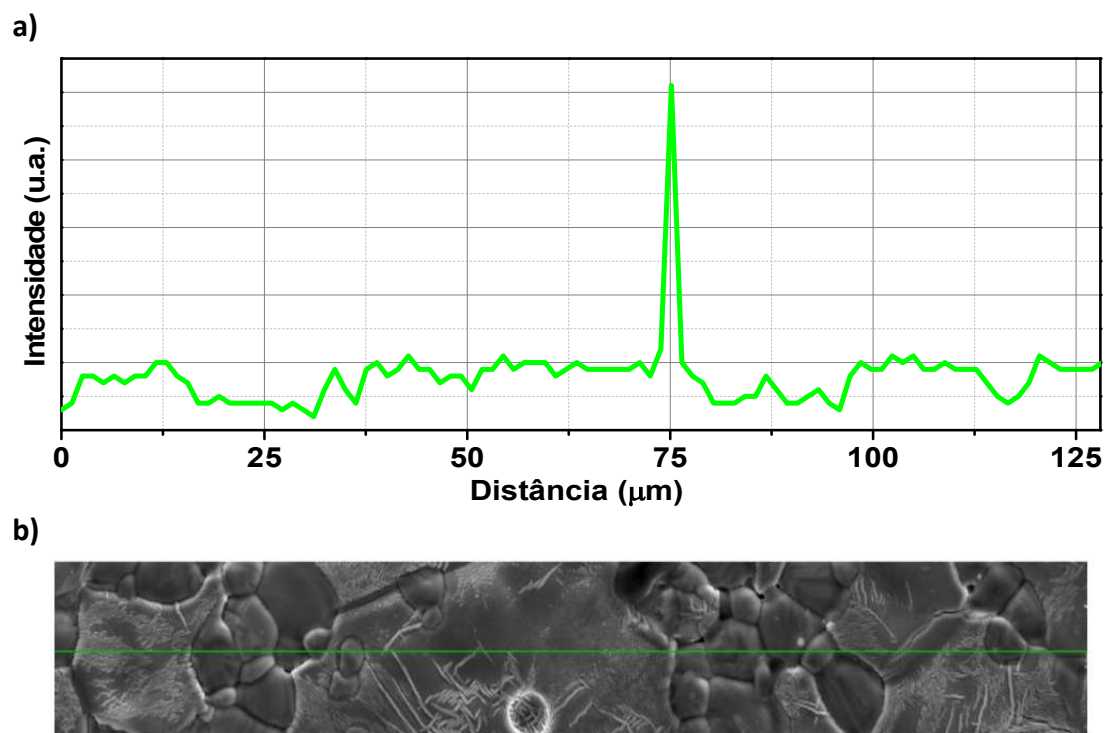


Figura III.13- Análise por EDS da concentração de magnésio ao longo de uma linha, numa amostra de 7,5Mg-PSZ: a) gráfico da concentração em função da posição e b) microestrutura da amostra, onde a linha assinala o local da análise.

3.1.2.1.3. Comportamento térmico

Os resultados da caracterização estrutural e microestrutural confirmaram que abaixo de 6% de MgO o teor de fase cúbica nos materiais sinterizados é muito modesto, sendo improvável a sua eficácia como sensor de oxigénio. Assim, na linha da tendência de composições encontrada nas análises de sensores comerciais e também referidas na literatura, parte dos ensaios complementares incidiu somente nas composições mais ricas em MgO. É este o caso dos ensaios dilatométricos

As curvas dilatométricas apresentadas na Figura III.14 revelam o comportamento térmico em aquecimento de amostras com diferentes teores de magnésio, após sinterização. Verifica-se uma forte correlação entre composição química, composição de fases e comportamento dilatométrico. As curvas apresentadas mostram a forma típica de uma curva dilatométrica de uma PSZ, com inflexões a duas temperaturas distintas (moderada entre 600 e 800 °C e acentuada a 1200 °C) causadas pela

transformação $M \rightarrow T$ que se dá em duas etapas. Próximo dos 1400 °C verifica-se uma nova inflexão menos pronunciada, que corresponde à progressão da repartição entre as fases T e C.

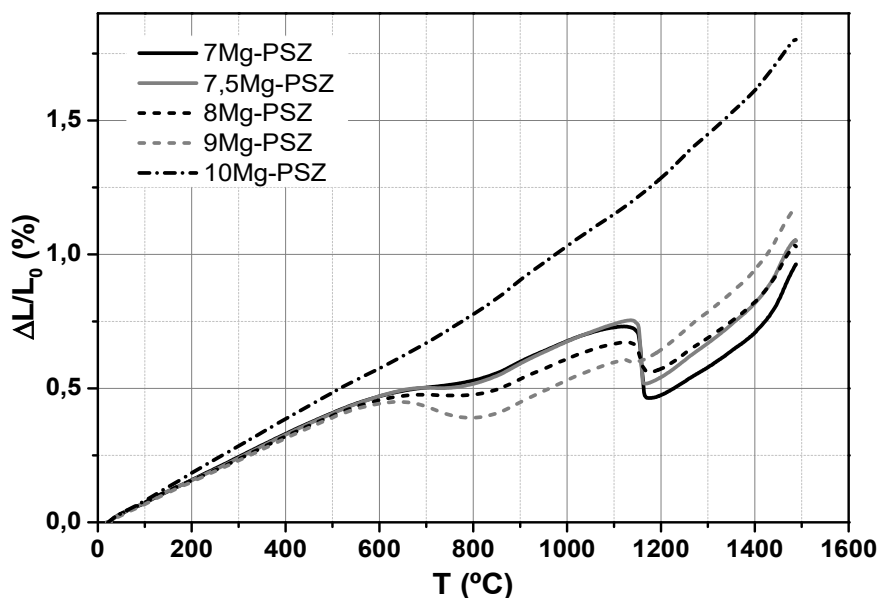


Figura III.14- Curvas dilatométricas de amostras com diferentes teores de dopante.

De um ponto de vista geral observa-se que o aumento do teor em dopante torna a curva dilatométrica mais próxima da linearidade, o que está relacionado com a diminuição do teor de fase M (e inerente conversão em T). Nas amostras com mais baixo teor de magnésio (não mostradas aqui) verifica-se uma forte retração perto dos 1200 °C, que resulta por vezes em dificuldades para o equipamento acompanhar esta evolução. Esta variação brusca de dimensões leva mesmo à fratura destas amostras durante o ensaio. Para a gama intermédia de dopante (7 - 8% de MgO) a retração a 1200 °C é ainda bem visível, mas mais moderada, e acentua-se a visibilidade da transformação precoce entre 600-800 °C, relacionada com a presença e distribuição de pequenas partículas da fase M na fase C.

Quanto ao comportamento dilatométrico destas amostras há ainda a destacar o facto de o coeficiente de expansão térmico médio global (calculado com base na expansão térmica máxima atingida no ensaio) aumentar com o teor de dopante. Confirma-se e compreende-se assim a importância da composição química e de fases

nestes materiais, onde a contração associada à transformação $M \rightarrow T$ desempenha um papel fundamental na resistência ao choque térmico durante o aquecimento do sensor. Estes resultados também explicam a gama de composições preferenciais em termos de materiais de referência. Concentrações diminutas ou excessivas de MgO originam materiais com comportamentos dilatométricos extremos, inaceitáveis.

3.1.2.1.4. Microdureza

Embora correspondendo a propriedades distintas, em geral os níveis de dureza fornecem alguma indicação sobre as características de um material em termos de tenacidade. Materiais muito duros são frequentes vezes frágeis enquanto os materiais menos duros são mais tenazes. A tenacidade fornece igualmente informação indireta sobre a capacidade de um material sobreviver ao choque térmico. Isto explica o interesse dedicado à análise da dureza de alguns dos materiais estudados.

A Figura III.15 mostra os resultados das marcas de indentação nos ensaios de microdureza obtidos com várias composições. A tendência da dureza com a composição parece óbvia (Tabela III.6). Aumentando o conteúdo de MgO, temos mais fase cúbica e mais dureza. Em materiais com fratura frágil, as marcas de indentação geralmente originam fissuras que tendem a progredir pelo cerâmico. Quando a tenacidade é alta, as fissuras decorrentes da indentação são geralmente mais pequenas devido a mecanismos conhecidos de supressão da propagação de fissuras na PSZ, que envolvem a transformação expansiva de partículas de fase T em M [10].

A Figura III.15 sugere que o alto teor de fase C é indesejável, uma vez que a maioria das marcas de indentação originou fissuras e aparentemente não se observam sinais de supressão na propagação destas. Pelo contrário, para composições com menor conteúdo em fase C, as marcas de indentação parecem estranguladas em termos de progressão e até mesmo bloqueadas nomeadamente ao encontrar fronteiras de grãos. A situação observada em alguns casos sugere mesmo que a propagação da fissura é totalmente parada quando uma pequena população de pequenos grãos T (e/ou M) é

encontrada. Esta pode ser uma razão complementar pela qual se dá uma ênfase tão grande à faixa de composições entre 7 e 8% de MgO no desenvolvimento destes sensores, e não num maior conteúdo de MgO, onde a fase C é dominante. Neste último caso aparentemente as propriedades mecânicas e térmicas não são tão boas.

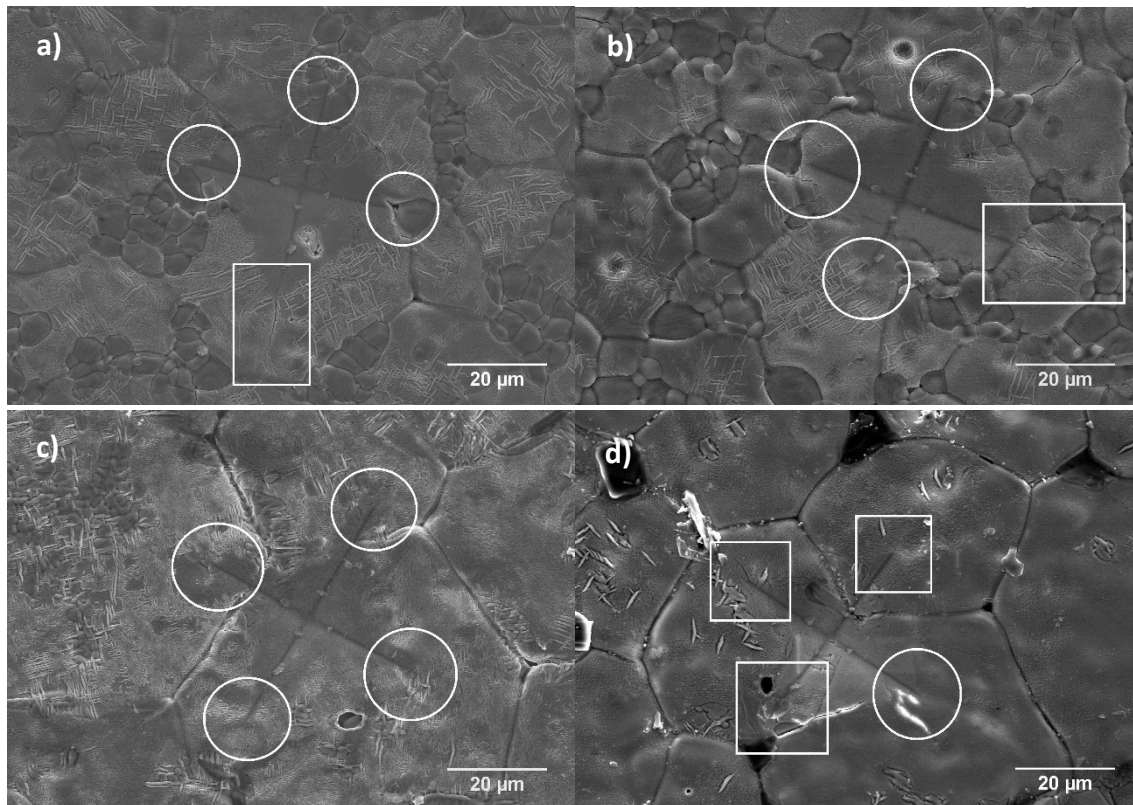


Figura III.15-Detalhes da observação em MEV de indentações feitas em testes de microdureza em amostras com diferente teor de magnésio: a-7Mg-PSZ; b- 7,5 Mg-PSZ; c-9Mg-PSZ e c-10Mg-PSZ. Os círculos marcam regiões onde a extremidade da marca de indentação aparentemente terminou sem fissura. Os retângulos indicam regiões onde esta originou uma fissura.

Tabela III.6- Tabela resumo dos valores de microdureza de mostras com diferentes tores de magnésio, determinados a partir da observação das indentações por MO e MEV. Carga aplicada durante as medições: 1,5 kg.

Composição	HV (GPa)	
	por MO	por MEV
7 Mg-PSZ	9,2	11,8
7,5 Mg-PSZ	9,1	12,3
8 Mg-PSZ	9,1	12,5
9 Mg-PSZ	9,1	13,0
10 Mg-PSZ	11,1	15,2

Os valores de microdureza da registrados encontram-se dentro da ordem de grandeza dos valores destes materiais [107].

3.1.2.1.5. Espectroscopia de impedância

A condutividade destes materiais a baixa temperatura (<1000 °C) foi estudada com recurso à espectroscopia de impedância. A motivação deste estudo prendia-se com a conhecida capacidade de obter informações relevantes por este meio sobre aspetos microestruturais em eletrólitos cerâmicos. Contudo, nas PSZ os espectros de impedância normalmente envolvem arcos fortemente abatidos dificultando qualquer tipo de separação em termos de distintos contributos. Note-se que a simples coexistência de diferentes fases com distintas características elétricas torna de questionável valor qualquer tentativa de separação em termos de contributos de grão e fronteira de grão. Na Figura III.16 é apresentado um conjunto típico de resultados a 500 °C.

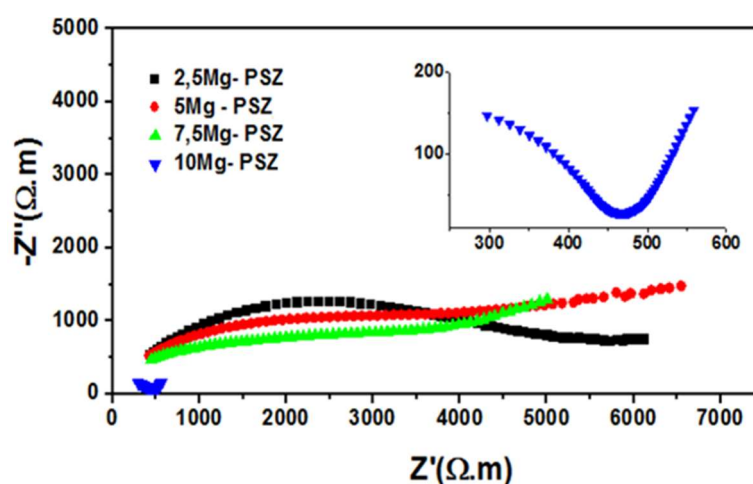


Figura III.16- Espectros de impedância em ar obtidos para amostras com diferentes teores de magnésio a 500 °C.

Esta realidade explica a quase ausência de trabalhos publicados sobre este tema [30, 34, 44–46]. Os casos mais representativos envolveram tentativas de modificação das fases presentes com base em tratamentos térmicos, com o objetivo de simplificar a composição de fases (e.g., reduzir o sistema a somente C+M [27, 30, 46]) ou acompanhar a evolução de fases com o intuito de conseguir separar os diferentes contributos [46]. Independentemente das limitações decorrentes destas situações, combinando toda a informação publicada é possível concluir que a presença da fase M é a principal responsável pelo desvio de comportamento relativamente aos tradicionais espectros de

impedância de eletrólitos cerâmicos, incluindo normalmente arcos bem definidos de grão e fronteira de grão. Esta realidade ajusta-se ao conhecimento existente do efeito de fases isolantes ou mesmo porosidade nos espectros de impedância de eletrólitos conhecidos como a YSZ [112].

A este respeito merece ainda especial referência um trabalho envolvendo a análise por espectroscopia de impedância da Mg-PSZ sem e com arrefecimento brusco, onde na última condição foi possível obter espectros com fácil resolução de contributos de grão e fronteira de grão [44]. Isto foi naturalmente interpretado como decorrente da dominância das fases de maior simetria no cerâmico arrefecido rapidamente. Sendo todos estes efeitos interessantes enquanto tentativas de utilização da espectroscopia de impedância no estudo destes materiais, a verdade é que todas estas situações se afastaram da análise direta dos materiais potencialmente interessantes para sensores. No essencial estes trabalhos exploraram criativamente situações de maior conforto em termos da utilização da técnica mas de menor eficácia enquanto instrumento de diagnóstico prático dos materiais em análise.

Não sendo possível, pelos motivos expostos, identificar contributos parcelares nos espectros apresentados na Figura III.16, é ainda assim possível determinar valores de condutividade global e partir daí para representações da condutividade em função da temperatura. A Figura III.17 mostra a representação do tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com diferentes teores de magnésio.

Verifica-se um aumento da condutividade com o teor de dopante, o que é coerente com o papel esperado para o dopante, na medida em que o aumento deste deve originar uma maior concentração de defeitos transportadores de carga. No entanto, a observação da evolução da condutividade em função da composição mostra que não há uma linearidade entre esta e a composição. Note-se que as variações com a composição evidenciadas nas figuras anteriores apontam para aumentos de condutividade de uma ordem de grandeza quando o teor em dopante varia somente entre 5-7% e 10%. Isto pode indicar que para além dos efeitos composicionais

tradicionais envolvendo concentração de transportadores de carga, podem estar em causa efeitos microestruturais menos vulgares.

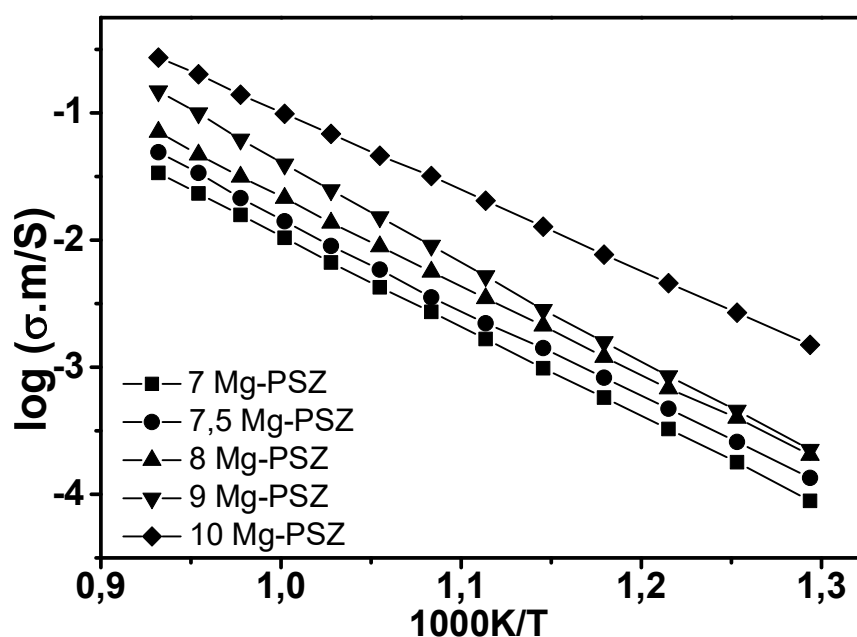


Figura III.17- Representação do tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com diferentes teores de MgO.

A presença de grãos de fase M na periferia dos grãos de fase C pode implicar um importante bloqueio do transporte iónico, somente ultrapassado quando a fase C assegurar percolação clara no seio dos cerâmicos com as três fases cristalinas. Com base na discussão tida na análise bibliográfica pode-se admitir que a fase T se comporte de forma semelhante à fase C, podendo as duas assumir contributos cooperativos em termos de transporte iónico. Em qualquer caso, independentemente do real papel da fase T, os modelos de percolação podem facilmente explicar variações muito bruscas de comportamento com a composição em fases [113]. No essencial, os presentes resultados são também largamente concordantes com os efeitos invulgares do teor de dopante na condutividade, discutidos na revisão da literatura [45, 114]. No Anexo II retoma-se o tema da microestrutura elétrica destes materiais.

3.1.2.2. Efeito do perfil de sinterização

No âmbito do estudo do efeito do perfil de sinterização nas propriedades da Mg-PSZ foram testadas diversas situações que não serão aqui discutidas na totalidade. Serão apresentados somente os testes que conduziram a alterações mais significativas, contribuindo desta forma para uma melhor compreensão dos diversos efeitos. Primeiramente será abordado o efeito da variação da taxa de arrefecimento desde a temperatura máxima de sinterização, e depois os efeitos da inserção de um ou dois patamares de temperatura no arrefecimento.

3.1.2.2.1. Arrefecimento direto a diferentes velocidades

Nesta fase do trabalho estudou-se o efeito de taxas de arrefecimento de 1, 2 e 4 °C/min, nas composições 7, 7,5 e 8Mg-PSZ. No entanto, aqui serão apenas apresentados os resultados obtidos para as amostras de 7,5Mg-PSZ, uma vez que as observações feitas são transversais às três composições. A Figura III. 18 mostra os padrões de difração destas amostras em volume e em pó. A simples análise qualitativa destes padrões permite constatar que a taxa de arrefecimento tem um papel determinante no teor de fases dos materiais de Mg-PSZ.

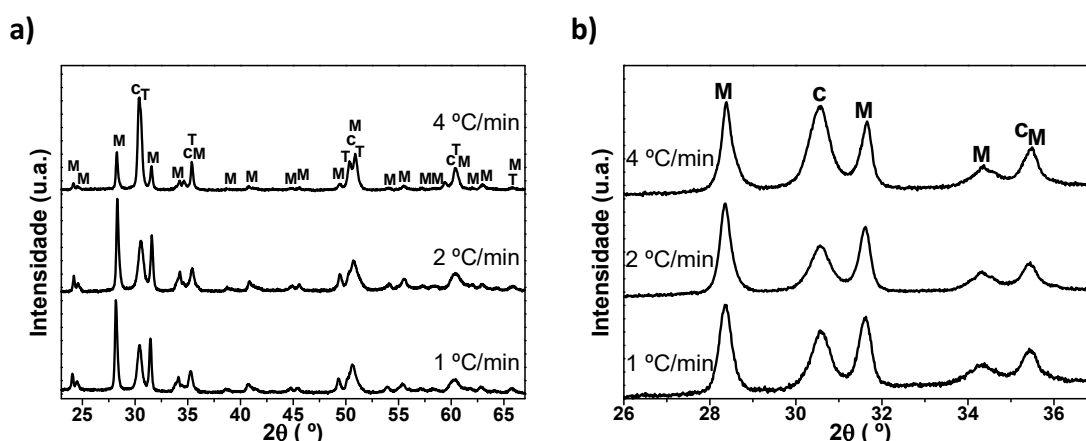


Figura III. 18- Padrões de difração de amostras de 7,5Mg-PSZ sinterizadas com diferentes taxas de arrefecimento: a) das amostras em volume e b) do pó.

A quantificação de fases obtida com estes materiais é apresentada na Tabela III.7. Os resultados obtidos confirmam a relevância da taxa de arrefecimento no teor de fases em amostras com a mesma composição química. Velocidades de arrefecimento mais elevadas favorecem a formação da fase T em detrimento da fase M. No entanto, a análise dos pós aponta para um teor de fase C quase constante, de cerca de 30% p/p, para as duas velocidades mais baixas de arrefecimento. Este valor é um pouco mais elevado na amostra arrefecida a 4 °C/min. Como era esperado, as fases de alta temperatura foram mais facilmente preservadas com este arrefecimento. Independentemente da incerteza associada a estas quantificações, não pode ser ignorada a tendência de alteração de fases com a taxa de arrefecimento.

Tabela III.7- Resultados da quantificação de fases a partir de resultados de DRX de amostras de 7,5Mg-PSZ sinterizadas com diferentes taxas de arrefecimento, em volume e em pó.

Arrefecimento	Amostra	Teor de fases (% p/p)		
		M	T	C
1 °C/min	Volume	50,8	27,6	21,6
	Pó	68,4	-	31,6
2 °C/min	Volume	42,9	37,2	19,9
	Pó	69,2	-	30,8
4 °C/min	Volume	8,8	85,1	6,1
	Pó	56,3	-	43,7

As curvas de expansão térmica apresentadas na Figura III.19 confirmam as tendências apontadas pelos resultados de DRX. As três amostras apresentam comportamentos térmicos distintos. As amostras arrefecidas a 1 e a 2 °C/min mostram um coeficiente de expansão térmica global semelhante, embora uma evolução diferenciada em temperaturas intermédias. A amostra arrefecida a 4 °C/min apresenta um coeficiente de expansão térmica global mais elevado, seguindo a tendência já apresentada para amostras com maior teor de fase C (ver secção anterior, Figura III.14).

A alteração da taxa de arrefecimento tem influência também na amplitude da inflexão da curva dilatométrica entre os 600 e os 800 °C. Como foi já referido, esta corresponde à conversão da fase M localizada no interior dos grãos cúbicos sob a forma

de precipitados aciculares. Este resultado parece indicar alteração do tamanho e quantidade destas formações.

Constatado o papel relevante da taxa de arrefecimento nas propriedades da Mg-PSZ, na secção seguinte será abordado o efeito de um patamar durante o arrefecimento.

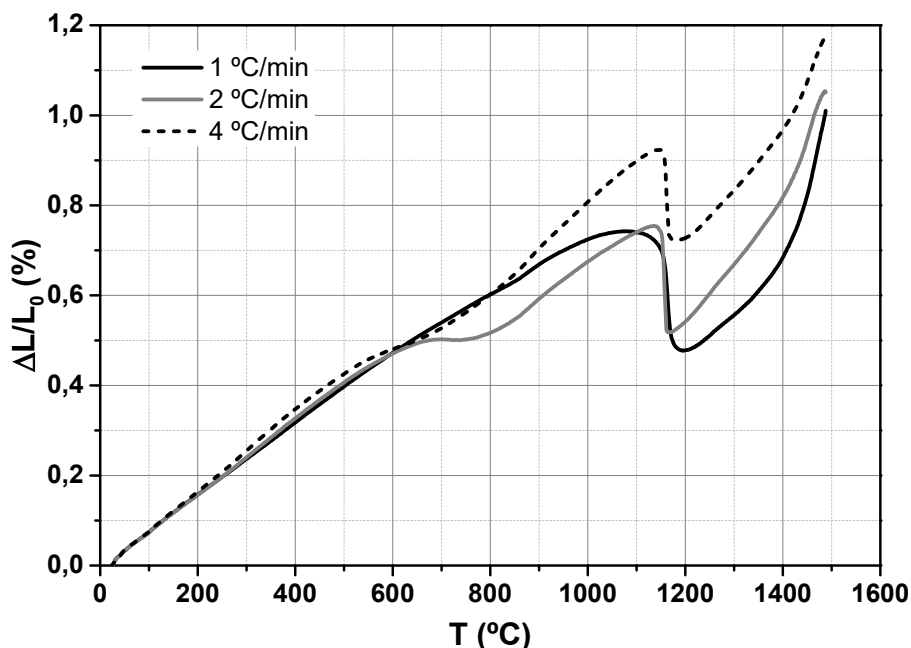


Figura III.19- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras de 7,5Mg-PSZ sinterizadas com diferentes taxas de arrefecimento.

3.1.2.2.2. Efeito de 1 patamar

Diversos trabalhos [84, 115, 116] sugerem que para além da taxa de arrefecimento é também importante realizar patamares isotérmicos a temperaturas abaixo das temperaturas de transição entre campos bifásicos (C+T para T+MgO e daqui para M+MgO). Neste trabalho foram testados patamares abaixo/próximo da temperatura eutectóide (1300 e 1400 °C) e abaixo da transição T→M (1000 e 1100 °C) usando como material a composição Mg-PSZ anteriormente designada de padrão (fornecida pelo parceiro industrial). Em condições normais, arrefecimentos imediatamente abaixo das temperaturas de transformação favorecem o crescimento de partículas das novas fases enquanto arrefecimentos mais acentuados favorecem a nucleação.

Na Figura III.20 são apresentados os resultados de DRX (em volume e em pó) de amostras arrefecidas com um patamar de temperatura durante o arrefecimento. Nos resultados aqui apresentados as variáveis em causa para cada uma das temperaturas são a velocidade a que é atingido o patamar e a duração do mesmo. As diferenças entre padrões de difração são mais notórias nas amostras sinterizadas do que no pó, o que parece indicar que as diferenças no ciclo de arrefecimento têm uma influência mais forte nas proporções entre fases monoclinica e tetragonal do que no teor em fase cúbica.

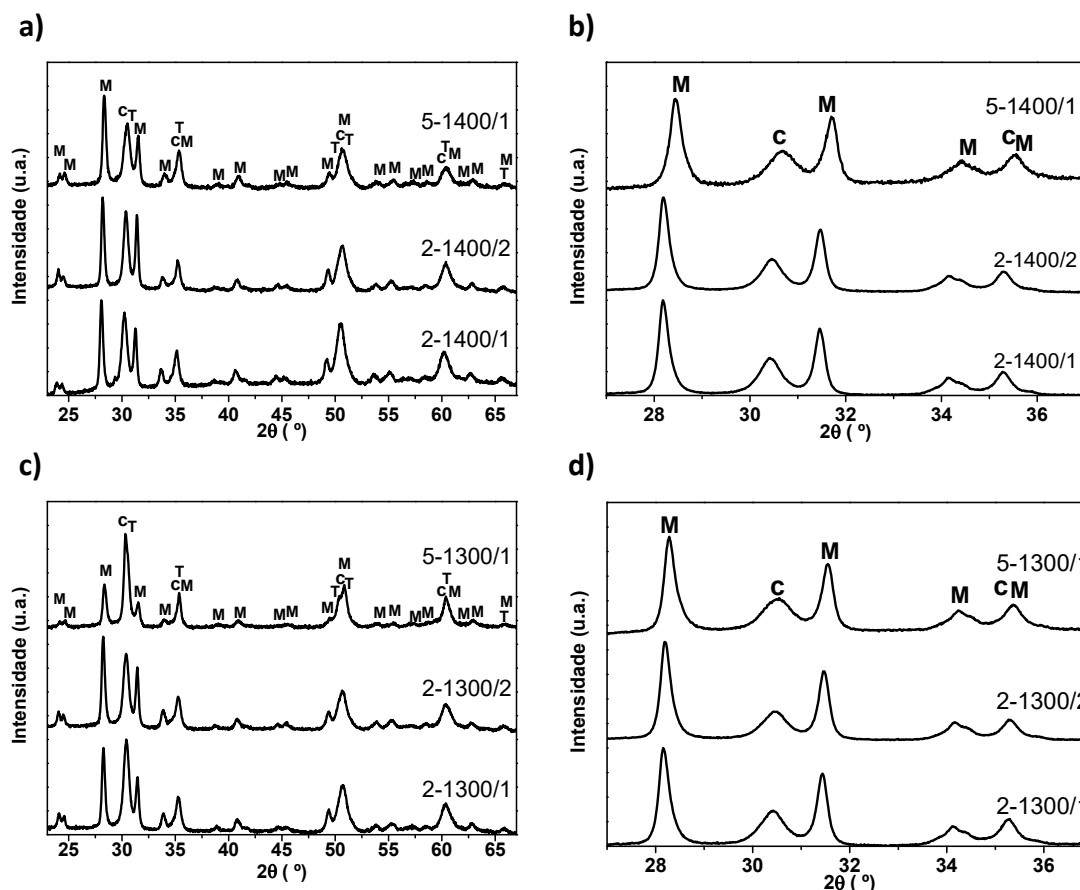


Figura III.20- Difrátogramas de amostras com composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1300 °C (a e b) e 1400 °C (c e d). À esquerda resultados da análise das amostras em volume e à direita das amostras em pó.

Uma análise comparativa dos padrões das amostras sinterizadas (Figura III.20-a e c) parece indicar de forma clara um predomínio da fase M nos materiais submetidos a um patamar a temperatura superior. Recorde-se que esta análise incide sobre materiais realmente arrefecidos até à temperatura ambiente pelo que os resultados não podem ser desligados desta consideração. Assim, um maior teor em fase M pode significar que

as partículas de fase T formadas durante o patamar a 1400 °C podem mais facilmente transformar-se em M no decurso do restante arrefecimento. Isto será normalmente verdade para as partículas de maior dimensão, que deverão corresponder a grãos bem definidos, normalmente encontrados na periferia dos grãos de fase C. No caso das formações de menor dimensão (aciculares), dispersas no seio dos grãos de fase C, o constrangimento a que se encontram submetidos poderá inibir esta conversão. A confirmarem-se estas hipóteses, o modelo mais eficaz de patamar corresponde a uma temperatura mais baixa.

A Tabela III.8 mostra o resultado da quantificação de fases realizada a partir destes difratogramas. A análise quantitativa mostra que com um patamar a 1400 °C se consegue uma distribuição de fases mais constante (mesmo alterando o tempo e velocidade a que chega ao patamar) do que com um patamar a 1300 °C. Do ponto de vista da utilização destes perfis numa escala industrial esta poderia ser uma situação mais favorável por aparentar ser menos sensível a pequenas alterações no processo. Em termos de padrões de DRX de amostras sinterizadas é muito significativa a variação em teor em fase T, aumentado quer com a duração do patamar a 1300 °C quer com a velocidade de arrefecimento até esta temperatura.

Tabela III.8- Quantificação de fases obtida a partir de DRX de amostras de composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1300 e 1400 °C

Ciclo	Amostra	Teor de fases (% p/p)		
		M	T	C
2-1400/1	Volume	32,6	46,0	21,4
	Pó	72,0	-	27,9
2-1400/2	Volume	39,3	41,7	19,0
	Pó	74,8	-	25,2
5-1400/1	Volume	37,3	47,1	15,6
	Pó	70,6	-	29,4
2-1300/1	Volume	30,8	48,4	20,8
	Pó	73,5	-	26,5
2-1300/2	Volume	33,6	51,8	14,7
	Pó	75,8	-	24,2
5-1300/1	Volume	15,4	74,5	10,2
	Pó	71,5	-	28,5

O tempo de patamar parece não ter uma influência muito marcada no teor de fases, pelo menos na escala de tempo utilizada (1 e 2 h), já que o teor em fase C sofre uma muito pequena redução. Seriam porventura necessários tempos mais longos para que os lentos processos difusivos envolvidos na conversão da fase C em T se fizessem notar de forma mais acentuada. A maior taxa de arrefecimento até atingir o patamar parece favorecer a preservação da fase C. Contudo as diferenças observadas são pequenas e podem estar dentro do erro associado a estas quantificações.

Na Figura III.21 são apresentadas as curvas de expansão térmica destas amostras e curiosamente os resultados questionam parcialmente ou complementam as indicações dos resultados de DRX, revelando a importância desta técnica no estudo destes materiais. Ao contrário do atrás exposto as amostras com patamar a 1300 °C parecem mais iguais entre si, quer em termos de forma da curva dilatométrica quer em termos de coeficiente de expansão térmica global. Também por DIL se observa que a alteração da velocidade com que se atinge o patamar tem impacto muito significativo no comportamento do material. Isto compreende-se na medida em que o tempo disponível para a conversão da fase C em T é fortemente diminuído com o aumento da velocidade de arrefecimento.

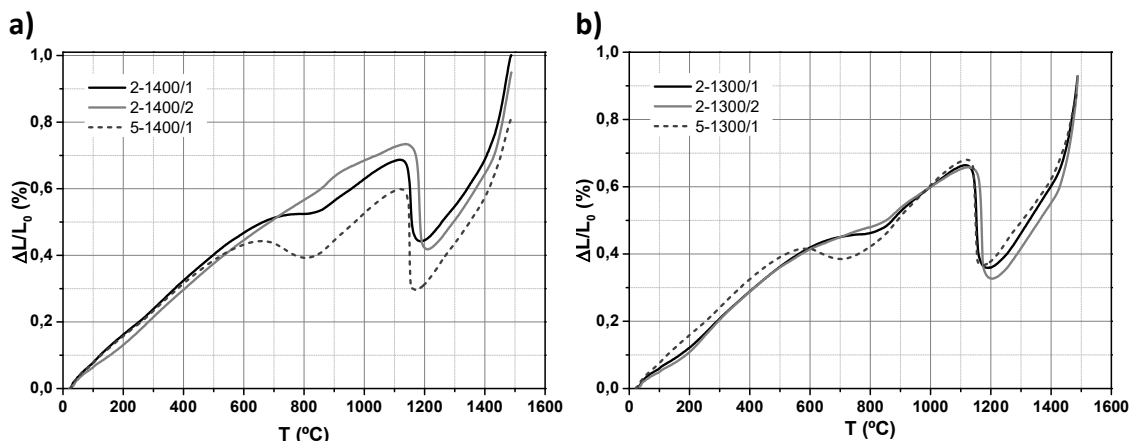


Figura III.21- Curvas dilatométricas (em aquecimento, 10 °C/min) de amostras de composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos: a) 1400 °C e b) 1300 °C.

É também significativo que nesta situação a amplitude relativa da conversão precoce de fase M em T, na gama 600-800 °C, seja acentuada. Isto aponta para a formação substancial de partículas de fase T de pequenas dimensões durante o arrefecimento. Já o prolongamento do tempo de patamar parece favorecer a suavização da inflexão da curva dilatométrica registada a cerca de 600-800 °C, o que mais numa vez parece coerente com um presumível favorecimento da condição de crescimento de partículas da fase T, mais tarde convertidas em M.

Como comentário complementar importa referir duas situações merecedoras de especial atenção. A amostra sujeita a arrefecimento rápido até 1400 °C possui o menor coeficiente médio de expansão e a maior conversão de fase M em T na gama 600-800 °C. As amostras arrefecidas até 1300 °C possuem os valores mais aproximados de expansão térmica global.

Os resultados agora apresentados correspondem à realização de patamares perto da temperatura eutectóide. A Figura III.22 mostra os padrões de difração de amostras preparadas segundo diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1000 e 1100 °C, quando somente a fase monoclinica deveria estar presente. De uma forma geral os picos de fases C e/ou T são muito intensos nos difratogramas de amostras em volume (Figura III.22-a), o que pode refletir um elevado teor de uma ou de ambas as fases nestes materiais.

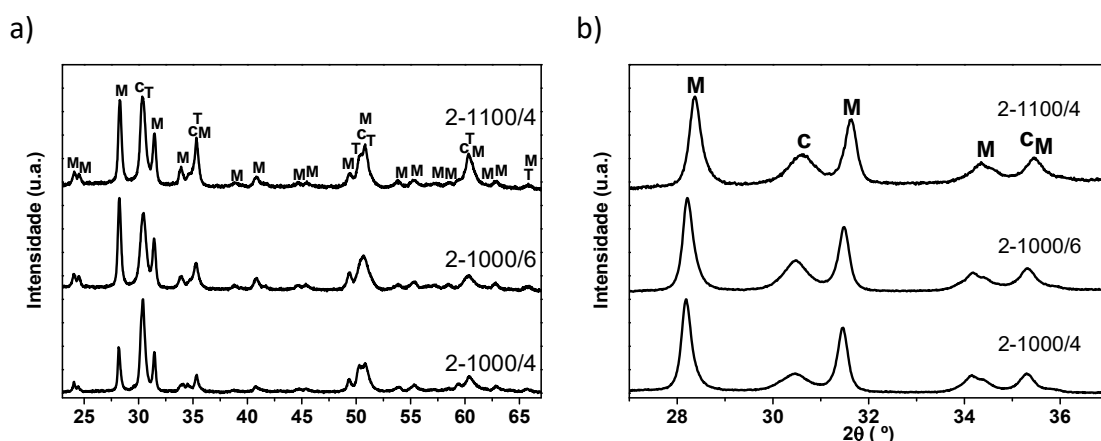


Figura III.22- Difratogramas de amostras de composição padrão, preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1000 e 1100 °C: à esquerda das amostras em volume e à direita das amostras em pó.

Os resultados dos ajustes destes padrões de difração são apresentados na Tabela III.9 e as análises em volume mostram elevados teores aparentes de fase T. Contudo, a análise dos pós continua a revelar valores persistentes de teor em fase C, na ordem dos 26% p/p, na linha dos encontrados nas anteriores análises. Parece assim que os valores estimados de fase T estão sobrestimados, situação agravada no caso da amostra 2-1000/4. Excluída esta amostra, as restantes parecem também possuir em volume teores em fase M em tudo semelhantes aos já apresentados para amostras com patamares isotérmicos a 1300 °C e semelhante velocidade de arrefecimento.

Tabela III.9- Quantificação de fases obtida a partir de DRX de amostras de composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1000 e 1100°C

Ciclo	Amostra	Teor de fases (% p/p)		
		M	T	C
2-1000/4	Volume	13,0	80,0	7,0
	Pó	80,1	-	19,9
2-1000/6	Volume	31,2	54,8	13,9
	Pó	73,6	-	26,4
2-1100/4	Volume	27,1	60,3	12,6
	Pó	73,9	-	26,1

A Figura III.23 mostra as curvas de expansão térmica destas amostras, onde se pode ver que o coeficiente de expansão térmica global da amostra 2-1000/4 é ligeiramente superior ao das restantes amostras. Este resultado decorre de um já comentado anormalmente baixo teor em fase M, de algum modo inesperado numa situação em que os patamares já não deveriam ter qualquer influência significativa na conversão desta fase. Perante estes resultados, a hipótese de erro experimental não pode ser excluída.

A forma das curvas revela ainda que a realização de um patamar isotérmico a 1000 ou a 1100 °C leva a uma suavização ou mesmo eliminação da inflexão da curva dilatométrica geralmente registada entre os 600 e os 800 °C. Na realidade, mesmo quando visível, esta inflexão parece deslocada para temperaturas algo superiores, acima dos 700 °C. Enquanto o coeficiente médio global de expansão térmica consegue ficar

limitado a valores moderados, a variação dimensional perto dos 1200 °C é tendencialmente muito acentuada em todos estes casos.

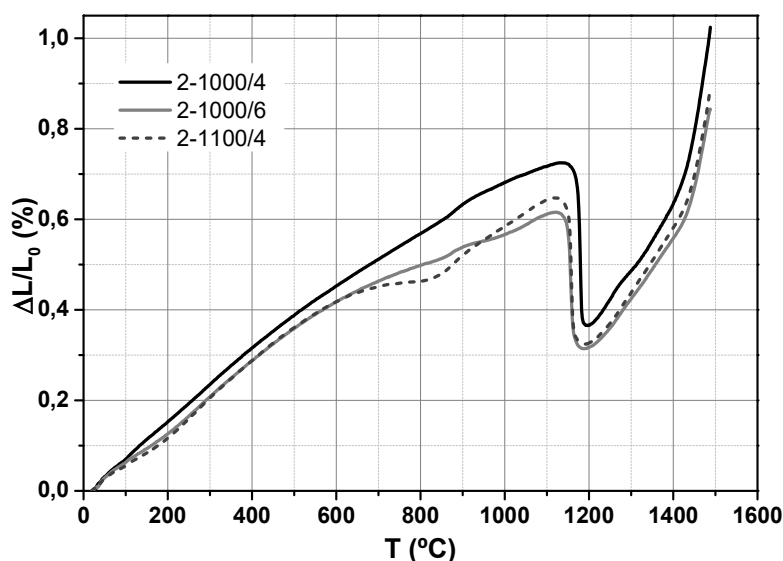


Figura III.23- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras com composição padrão preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com patamares isotérmicos a 1000 e 1100 °C.

Os resultados agora obtidos podem ser considerados parcialmente intrigantes já que o arrefecimento até temperaturas de 1000 ou 1100 °C deveria normalmente acentuar a relevância do processo de nucleação relativamente ao de crescimento da fase T, e a relativa abundância em fase T (sugerida por DRX) deveria implicar uma posterior abundância em fase M. Uma hipótese merecedora de atenção poderá envolver a existência de uma dimensão crítica abaixo da qual as partículas de fase T não se convertem em fase M no arrefecimento. Esta condição, conjugada com a inexistência de patamares logo abaixo da temperatura eutectóide, originaria uma distribuição envolvendo muitas partículas de fase T de diminuta dimensão, preservadas ao longo de todo o arrefecimento. A confirmar-se esta hipótese, esta pode ser uma condição a explorar em termos de tenacidade, já que a presença de partículas de fase T é essencial para este mecanismo.

Na secção seguinte serão apresentados resultados da combinação de patamares nas anteriores gamas de temperaturas.

3.1.2.2.3. Efeito de 2 patamares

A situação aqui descrita é mais complexa que as anteriores na medida em que existem diversas variáveis envolvidas. Contudo será tentada uma análise com base no conhecimento obtido nas secções anteriores. Os resultados de DRX destas amostras são apresentados na Figura III.24. A semelhança visual dos vários padrões reflete a interferência das diversas variáveis em causa.

Os resultados da quantificação de fases (Tabela III.10) mostram ainda alguma semelhança entre as amostras, sugerindo que o efeito composicional (as amostras têm todas a mesma composição química) se sobrepõe ao modelo de arrefecimento. Como exemplo, os teores em fase C (pós) estão novamente dentro da gama de valores encontrada em quase todas as situações analisadas. Há contudo um teor invulgarmente baixo de fase T encontrado na amostra 2-1300/1-1100/4, e teores aparentemente elevados de fase T nas amostras com um primeiro patamar a 1400 °C.

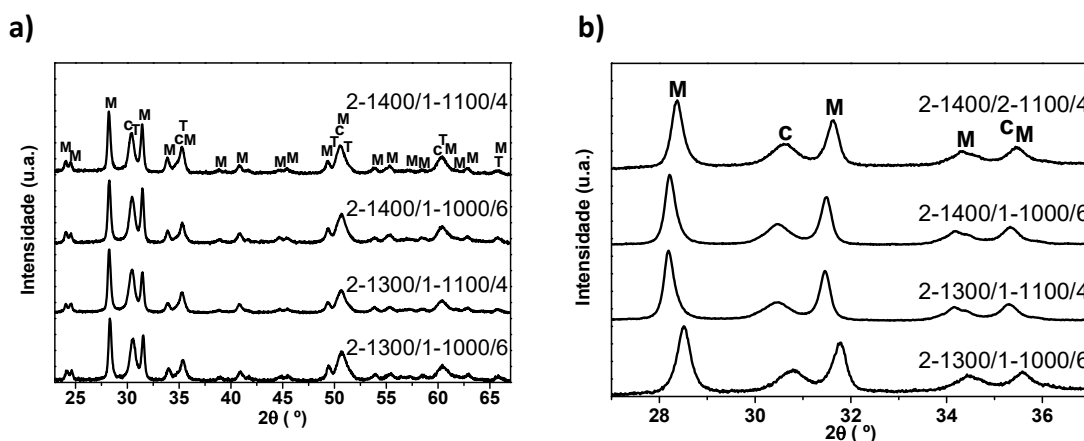


Figura III.24- Padrões de difração de amostras com composição padrão, preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com dois patamares isotérmicos: à esquerda das amostras em volume e à direita das amostras em pó.

Tabela III.10- Quantificação de fases obtida a partir de DRX de amostras com composição padrão, que sofreram diferentes perfis de temperatura no arrefecimento, com dois patamares isotérmicos.

Ciclo	Teor de fases (% p/p)		
	M	T	C
2-1300/1-1000/6	35,3	51,9	12,8
	75,8	-	24,3
2-1300/1-1100/4	39,8	41,6	18,6
	76,3	-	23,7
2-1400/1-1000/6	31,4	57,2	11,4
	76,6	-	23,4
2-1400/1-1100/4	26,9	62,7	10,4
	73,7	-	26,3

Uma perspectiva algo diferente é obtida quando se observam os resultados de DIL, na Figura III.25. Observam-se curvas de expansão térmica distintas cobrindo a generalidade das situações antes descritas. Contudo, não é fácil associar a forma da curva às variáveis exploradas no processo de arrefecimento. Ainda assim, as amostras com tratamentos a 1100 °C apresentam uma inflexão significativa semelhante na gama dos 700-900 °C, embora também exibam variações dimensionais bastante distintas na gama próxima dos 1200 °C. Isto parece apontar aparentemente para menores teores de grãos de maior dimensão de fase monoclinica na amostra 2-1400/1-1100/4, o que poderia ser conseguido à custa de um maior teor em fase T.

As amostras com tratamentos a 1000 °C apresentam uma inflexão menos acentuada na gama dos 700-900 °C, embora também exibam variações dimensionais bastante distintas na gama próxima dos 1200 °C. Repete-se a tendência anterior de menores teores aparentes de grãos de maior dimensão de fase monoclinica na amostra 2-1400/1-1000/6, o que poderia ser conseguido à custa de um maior teor em fase T. As amostras sujeitas a um primeiro patamar a 1400 °C apresentam os maiores coeficientes de expansão térmica globais o que coincide com a ideia de formação mais incipiente de fase M, comentada nos casos anteriores. A amostra 2-1300/1-1000/6 possui o mais baixo de todos os coeficientes globais de expansão térmica incluindo ainda uma vasta gama de temperaturas (700-1100 °C) com um coeficiente médio de expansão próximo

de zero, o que a qualifica como candidata interessante em termos de resistência ao choque térmico.

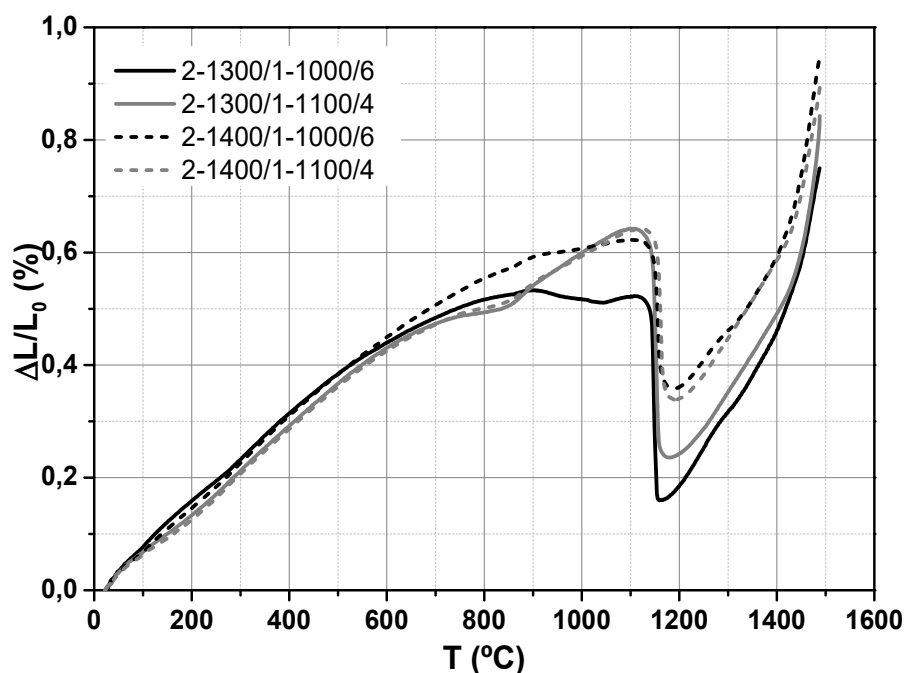


Figura III.25- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras com composição padrão preparadas segundo diferentes perfis de arrefecimento, com dois patamares isotérmicos.

O conjunto de resultados obtidos é interessante na identificação de linhas preferenciais de otimização de ciclos de sinterização (arrefecimento) mas não podem deixar de ser aqui referidas algumas limitações. Em primeiro lugar trata-se de um conjunto de análises únicas relativamente a cada condição, podendo existir alguns casos de erro experimental na preparação da amostra, como foi oportunamente referido na análise dos resultados de DRX (2-1000/4). Também as análises dilatométricas possuem limitações decorrentes do equipamento envolvido. Em diferentes ensaios foram identificadas dificuldades óbvias no acompanhamento das transições dimensionais bruscas na proximidade dos 1200 °C. Estes comentários somam-se à incerteza ou irregularidade na definição dos contornos das curvas dos diagramas TTT já apresentados na Figura I.24. Este conjunto de realidades confirma a dificuldade em obter variações significativas em muitos dos ensaios realizados, decorrentes da sensibilidade destes materiais em relação a pequenas variações de condições típicas em procedimentos experimentais envolvendo sequências de procedimentos nem sempre totalmente reproduzíveis (e.g., armazenamento de pós, empacotamento em prensagem, posição de

amostras no forno, etc.). Tudo isto recomendaria a repetição de alguns ensaios e a realização de outros com diferentes velocidades de aquecimento, em particular mais baixas. Por avaria prolongada do equipamento disponível tal não foi possível. Outras hipóteses externas revelaram-se igualmente inviáveis no momento em que foram consideradas.

O estudo do efeito do ciclo de sinterização demonstrou que este é uma ferramenta importante no controlo das propriedades da Mg-PSZ. Em conjunto com o ajuste composicional ficam apresentadas as bases do que se considera ser crucial na preparação destes eletrólitos para obter as propriedades requeridas pela aplicação.

3.1.3. Análise combinada de estrutura, microestrutura e DIL

Foram já sobejamente enumeradas as limitações da análise de amostras sinterizadas por DRX e evidenciada a capacidade de a análise dilatométrica originar informações complementares de grande interesse. A necessidade de encontrar instrumentos de análise altamente fiáveis e de fácil implementação em ambiente industrial justificou a procura de uma metodologia de análise quantitativa de curvas dilatométricas, que introduz uma perspetiva completamente original no estudo do comportamento destes materiais e acentua de forma categórica as limitações da DRX. Este tema é detalhado na secção seguinte.

3.1.3.1. Estrutura, microestrutura e DIL

A Figura III.26 mostra curvas dilatométricas de duas amostras de 7,5Mg-PSZ, arrefecidas a 1 e 2 °C/min e de uma amostra de 10Mg-PSZ arrefecida a 2 °C/min. Na linha do anteriormente discutido, as diferenças entre as três curvas sugerem que esta técnica (DIL) é capaz de fornecer informação adicional sobre as transformações de fase observadas durante o aquecimento. A análise destas curvas irá ser realizada com base no processo de aquecimento, tendo em conta a importância desta informação em relação à condição de temperatura ambiente, estudada por DRX e MEV. Uma análise

semelhante pode também ser realizada sobre as curvas de arrefecimento, para avaliar as alterações na sequência oposta de transições de fases. Aqui irão ser estudadas apenas as curvas obtidas em aquecimento dada a relevância destas transformações para a aplicação destes materiais em sensores de oxigénio. Recordam-se na Figura III.27 algumas características microestruturais destas amostras para facilidade de análise.

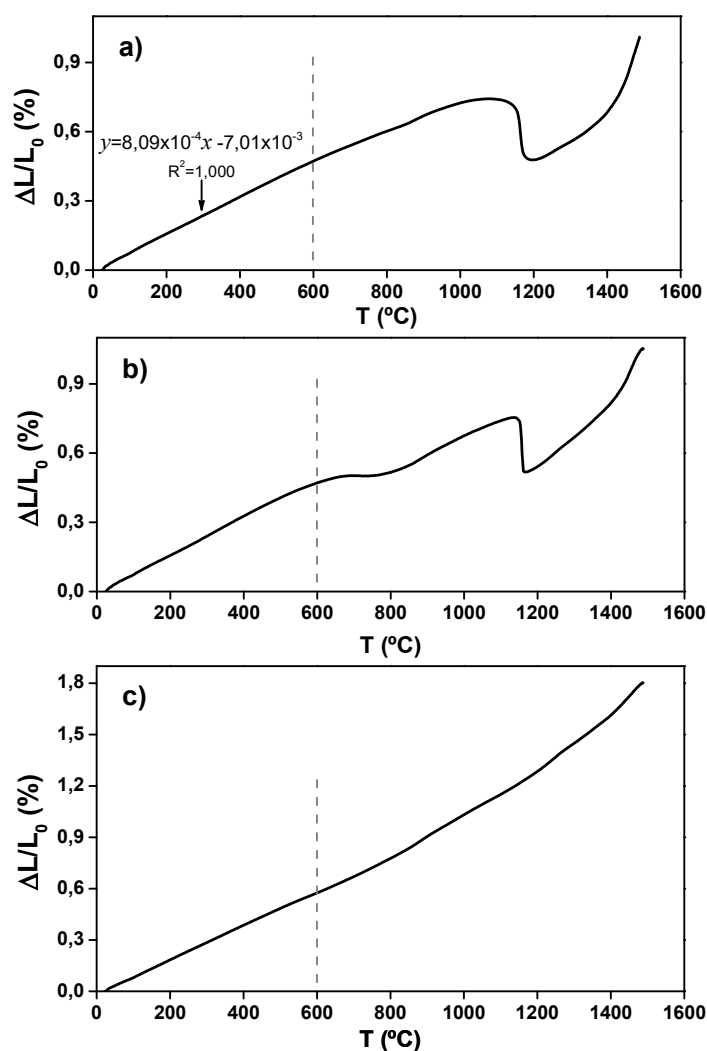


Figura III.26- Curvas dilatométricas (em aquecimento) de amostras de 7,5Mg-PSZ preparadas com diferentes velocidades de arrefecimento: a) 1 °C/min-1, b) 2 °C/min; 10MgPSZ: c) 2 °C/min.

Até próximo dos 600 °C, observa-se em todos os casos expansão linear, com um elevado coeficiente de correlação, como indicado na Figura III.26. Acima dos 600 °C há uma ligeira inflexão geralmente atribuída à já referida conversão precoce de pequenas

partículas de fase M em T [91]. Na Figura III.26-b este efeito é tão pronunciado que a expansão térmica é momentaneamente invertida. Uma vez que a conversão $M \rightarrow T$ é acompanhada por uma redução de volume, a expansão térmica é anulada por este efeito. Quando maiores as partículas de fase M (favorecido o crescimento de grão em relação à nucleação) menos pronunciada será esta transição precoce.

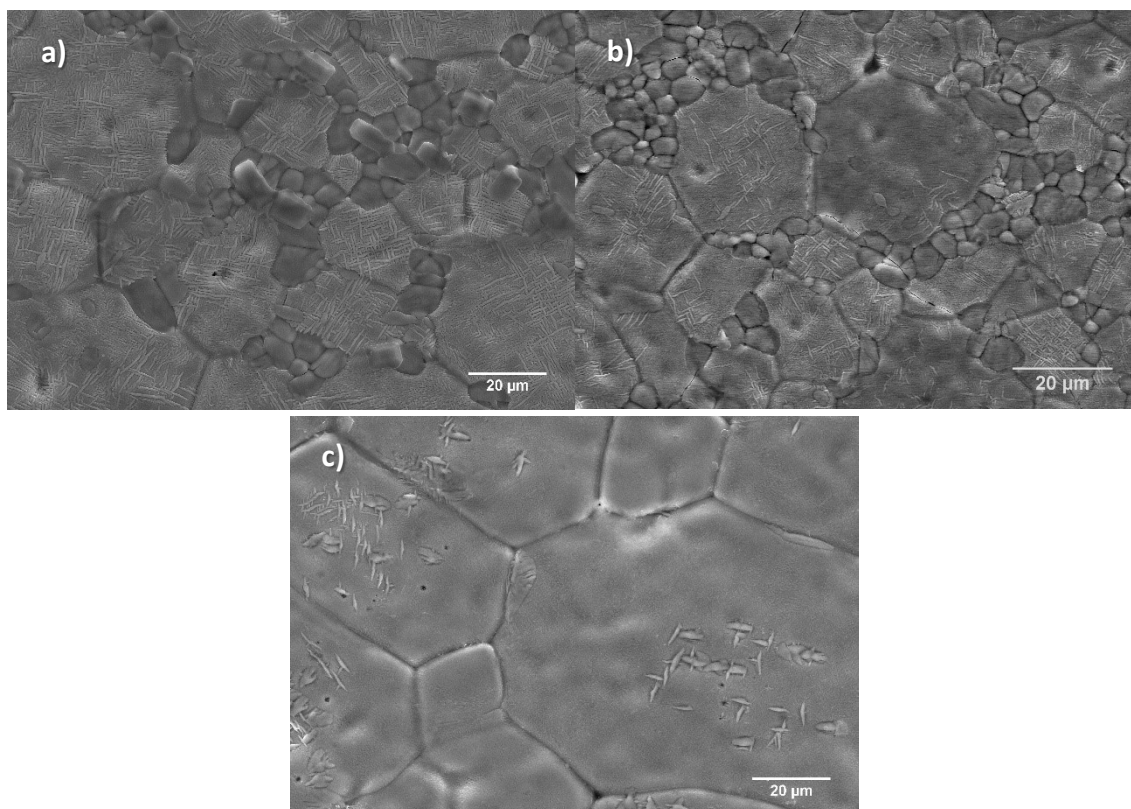


Figura III.27- Imagens de MEV de amostras distintas preparadas com diferentes velocidades de arrefecimento: a) e b) 7, 5Mg-PSZ com 1 °C/min e 2 °C/min respetivamente, e c) 10MgPSZ com 2 °C/min.

Por volta dos 1200 °C, a esperada brusca transformação de fase $M \rightarrow T$ é evidente nas cuvas da Figura III.26-a e b. Isto corresponde à conversão dos grãos redondos de fase M que rodeiam ou estão entre os grãos grandes de fase C (Figura III.27 a e b). Depois desta alteração repentina de comportamento os materiais revelam novamente expansão térmica linear até cerca de 1400 °C. Acima desta temperatura a proporção entre fases T e C altera-se com o aumento da temperatura, com a fase C também a alterar a sua composição (efeito menos pronunciado na fase T). Isto explica a alteração no declive da curva observado a estas temperaturas.

De um modo geral, as curvas de expansão térmica são coerentes com as transformações de fase referidas e fornecem informação quantitativa sobre a conversão $M \rightarrow T$. Isto inclui a distinção entre o papel de precipitados grandes e pequenos de fase M, e a variação de dimensões associada a estas transformações. A Figura III.28 destaca de uma forma esquemática os principais aspetos já discutidos. A análise quantitativa destas curvas é discutida na secção seguinte.

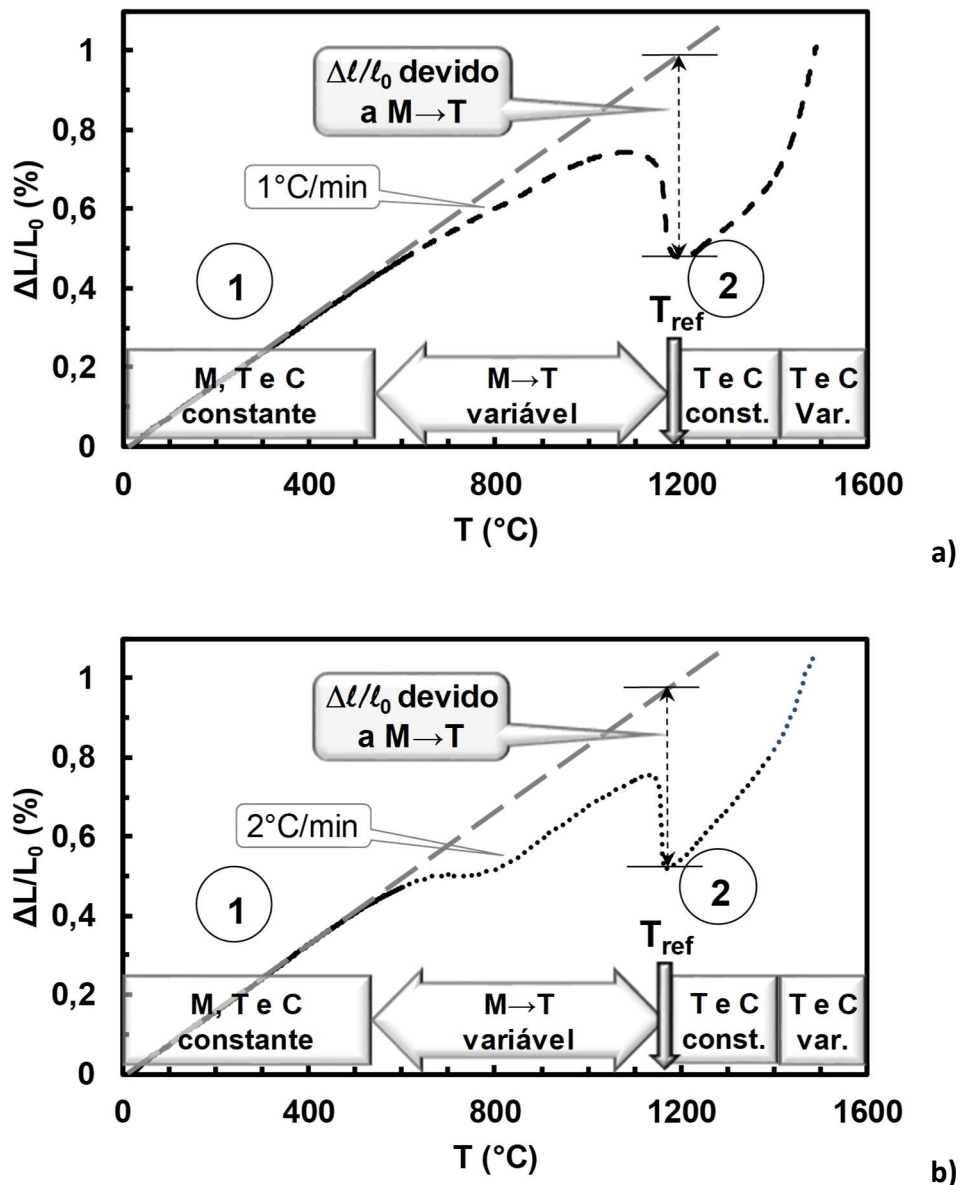


Figura III.28- Relação esquemática entre expansão térmica ($\Delta L/L_0$), temperatura (T) e conversão de fases, utilizando as curvas da Figura III.26 a e b como ponto de partida. Na região 1 e 2 o teor de fases é contante. As setas duplas verticais à temperatura de referência (T_{ref}) de cerca de 1200 °C são utilizadas para comparar dados extrapolados da região 1 com dados da região 2, e avaliar o teor de fase M. As taxas de variação de temperatura indicadas correspondem às diferentes condições de arrefecimento de amostras de 7,5Mg-PSZ.

3.1.3.2. Quantificação de fases a partir de DIL

A análise dos resultados de DIL pode ser feita recorrendo a diferentes tipos de tratamento de dados (e.g., alteração total de dimensões ou dependência do coeficiente de expansão térmica da temperatura). Aqui a ênfase será dada à quantificação de fases a partir da variação de comprimento global. Este tipo de análise pode ser facilmente realizado considerando as variações dimensionais entre temperaturas onde o teor de fases pode ser assumindo como constante. Mais especificamente, e relembrando as curvas de expansão térmica já apresentadas, a temperaturas abaixo de cerca de 600 °C a expansão é linear. Aqui pode assumir-se que as três fases constituintes (M, T e C) dificilmente se alteram na ausência de qualquer estímulo mecânico significativo que possa desencadear a transformação $M \leftrightarrow T$. Entre cerca de 1200 e 1400 °C também se prevê que o sistema possua quantidades constantes de fases T e C. Estas premissas baseiam-se em resultados já comentados mas também no diagrama de fases deste sistema [15]. A Figura III.28, já apresentada, inclui as curvas mostradas na Figura III.26 a e b, com uma legenda interna destacando estas duas regiões, aqui denominadas 1 (<600 °C) e 2 (1200-1400 °C).

Para construir relações quantitativas sobre o comportamento do sistema são necessários vários pressupostos, nomeadamente a conservação de massa (m) em cada região:

$$m_{t,1} = m_{M,1} + m_{T,1} + m_{C,1} \quad (3.1a)$$

$$m_{t,2} = m_{T,2} + m_{C,2} \quad (3.1b)$$

Em cada região o volume (v) é também a soma simples das contribuições individuais de todas as fases:

$$v_{t,1} = v_{M,1} + v_{T,1} + v_{C,1} \quad (3.2a)$$

$$v_{t,2} = v_{T,2} + v_{C,2} \quad (3.2b)$$

Nestas equações os subscritos 1 e 2 identificam as regiões anteriormente definidas, t significa total (cerâmico com todas as fases) e M , T e C correspondem às fases individuais. Da discussão anterior sobre mudanças de fase, pode também ser invocar a preservação da massa de fase C nesta gama de temperaturas:

$$m_{C,1} = m_{C,2} \quad (3.3)$$

Por último, a densidade da amostra (d_t) e de cada uma das fases (d_i) pode ser descrita como:

$$d_i = m_i/v_i \quad (3.4a)$$

com $i=t, M, T$ ou C . O papel da tensão na densidade de cada uma das fases é aqui ignorado por ser pouco significativo em relação à grandeza das variações dimensionais observadas.

Enquanto que as massas parciais das fases M e T variam unicamente em função da temperatura devido à conversão de fases, o volume e a densidade dependem também da temperatura, devido à expansão térmica. Para contornar este efeito o comportamento linear da expansão térmica (região 1) foi extrapolado para uma temperatura de trabalho de cerca 1200 °C, que corresponde a um mínimo local observado quando a transformação $M \rightarrow T$ pode ser assumida como completa. Esta temperatura foi adotada como referência para comparação da região 1 e 2. O procedimento é esquematicamente indicado na Figura III.28, com duas setas duplas verticais destacando a hipotética variação dimensional global das amostras nesta temperatura.

Os valores obtidos na região 2 podiam também ser extrapolados para a temperatura ambiente a fim de comparar variações de volume a esta temperatura de referência alternativa. Contudo, a região 2 é muito menor em comprimento do que a região 1 e pequenas diferenças na seleção das fronteiras desta região têm um impacto significativo no declive e consequentemente na ordenada na origem da equação da reta

correspondendo ao ajuste linear. Isto explica o procedimento adotado onde os valores da região 1 são extrapolados para temperaturas mais altas.

Considerando esta temperatura de referência é possível reescrever as relações (3.2a), (3.2b) e (3.4a):

$$V_{t,1r} = V_{M,1r} + V_{T,1r} + V_{C,1r} \quad (3.2c)$$

$$V_{t,2r} = V_{T,2r} + V_{C,2r} \quad (3.2d)$$

com

$$d_{ir} = m_{ir}/V_{ir} \quad (3.4b)$$

O subscrito r aqui significa que a quantidade relevante da região 1 (ou 2) foi extrapolada (ou corresponde) para a temperatura de referência, a cerca de 1200 °C. Não há necessidade de introduzir subscritos semelhantes nas equações (3.1a) e (3.1b) uma vez que a massa nas regiões 1 e 2 não depende da temperatura. Com esta solução as variações dimensionais são assumidas como se ocorressem apenas à temperatura de referência.

Para materiais isotrópicos as variações de volume (ΔV_t) devidas à expansão térmica estão relacionadas com as variações no comprimento ($\Delta \ell_t$) como [117]:

$$\Delta V_t/V_{t,0} = 3 \cdot \Delta \ell_t/\ell_{t,0} \quad (3.5)$$

Aqui $\Delta \ell_t$ é a variação de comprimento observada entre a temperatura ambiente e a temperatura alvo, e $\ell_{t,0}$ o comprimento da amostra à temperatura ambiente. Esta equação fornece a ligação entre os resultados de DRX (teor de fases, parâmetros de rede e densidades) e os de DIL (variações de comprimento).

Destaca-se que o comprimento da seta dupla vertical na Figura III.28 corresponde à diferença $\ell_{t,1r}/\ell_{t,0} - \Delta \ell_{t,2r}/\ell_{t,0}$. Uma vez que na análise das transformações de fase se assume que estas ocorrem à temperatura de referência, a variação

dimensional correspondente deveria ser $\Delta \ell_{t,1r}/\ell_{t,1r} - \Delta \ell_{t,2r}/\ell_{t,1r}$. Contudo, os dados reais também mostram que a diferença entre $\ell_{t,1r}$ e $\ell_{t,0}$ está na ordem dos 1 % e não tem um impacto significativo nos cálculos. Se relevante, o coeficiente de expansão térmica médio na região 1 e o valor da temperatura de referência podem ser utilizados para converter $\ell_{t,0}$ em $\ell_{t,1r}$.

A manipulação destas equações para atingir soluções práticas justifica a introdução das frações em massa (x_i) e em volume (f_i):

$$x_{i,n} = m_{i,n}/m_t \quad (3.6)$$

$$f_{i,nr} = v_{i,nr}/v_{t,nr} \quad (3.7)$$

relacionadas por:

$$x_{i,n} = f_{i,nr} \cdot d_{i,nr}/d_{t,r} \quad (3.8)$$

Como ponto de partida, a equação (3.8) permite a conversão da fração volúmica em fração mássica. A partir da informação de DRX com pó pode obter-se diretamente $x_{T,2}$ e $x_{C,2}$ e daí $f_{T,2}$ e $f_{C,2}$ (equação (8)).

As relações abaixo permitem finalmente calcular a fração volúmica das distintas fases na região 1:

$$f_{C,1r} = f_{C,2} \cdot (1 + \Delta v_t/v_{t,1r}) \quad (3.9)$$

$$f_{M,1r} = (\Delta v_t/v_{t,1r}) \cdot d_{T,1r}/(d_{M,1r} - d_{T,1r}) \quad (3.10)$$

$$f_{T,1r} = 1 - f_{C,1r} - f_{M,1r} \quad (3.11)$$

A combinação das equações (3.5), (3.9), (3.10) e (3.11) fornece informação sobre a composição de fases na região 1. O valor $\Delta v_t (=v_{t,2r}-v_{t,1r})$ é negativo, e isto significa que a fração volúmica da fase C é (ligeiramente) menor na região 2 do que região 1, mesmo sendo a fração mássica a mesma em ambas as regiões. Por motivos óbvios $d_{M,1r}-d_{T,1r}$ é também negativo e isto explica o valor positivo de $f_{M,1r}$.

Nesta fase, as relações entre frações em volume, frações em massa e variações dimensionais estão acessíveis. Informação complementar (e.g., densidade experimental da mistura de fases ou densidade teóricas das fases isoladas) pode ser estimado a partir de dados experimentais ou da literatura (e.g., parâmetros de rede, composição da célula unitária, massa atômica).

O conjunto completo dos valores utilizados nos cálculos e correspondente estimativa da composição de fases são apresentados na Tabela III.11, onde os resultados obtidos exclusivamente a partir da DRX em volume também são recordados.

Tabela III.11- Estimativas do teor de fases obtidas utilizando diferentes fontes de informação.

Amostra	Fase/total	XRD pó + Dilatometria		XRD volume		
		$d_{i,2r} (d_{i,1r})$	$(\ell_{t,2r}-\ell_{t,1r})/\ell_{t,1r}$	$x_{i,2}$	$x_{i,1}$	$x_{i,1}$
		gcm^{-3}	%	% p/p	% p/p	% p/p
7,5MgPSZ 1 °C/min	M ⁽¹⁾	5,81	x	-	30,8	50,8
	T ⁽¹⁾	6,09		68,4	37,6	27,6
	C ⁽¹⁾	5,78		31,6	31,6	21,6
	total ⁽²⁾	5,99 (5,90)	-0,489	-	-	-
7,5MgPSZ 2 °C/min	M ⁽¹⁾	5,81	x	-	28,0	42,9
	T ⁽¹⁾	6,09		69,2	41,2	37,2
	C ⁽¹⁾	5,78		30,8	30,8	19,9
	total ⁽²⁾	6,00 (5,91)	-0,445	-	-	-

⁽¹⁾ Estimado a partir dos parâmetros de rede e composição da célula unitária; ⁽²⁾ Estimado a partir do teor de fases.

Os valores da Tabela III.10 baseiam-se ou exclusivamente nos resultados de DRX ou na combinação dos resultados de DRX (de pós, nomeadamente o teor de fase C) e nos resultados de DIL. Os dois procedimentos fornecem estimativas significativamente diferentes do teor de fases na Mg-PSZ. De um modo geral os teores das fases C e T nos compactos sinterizados parecem subestimados quando se recorre apenas ao DRX em volume. O teor de fase M sobrestimado é uma consequência óbvia das condições de análise, uma vez que as partículas de fase T próximo da superfície então fracamente estranguladas e facilmente se transformam em fase M no arrefecimento. A presença de

formações emergentes de fase M à superfície destes materiais tem sido bem documentada [20] e, quantitativamente, esta observação pode ser considerada como normal. A confirmação deste facto pode ser obtida num trabalho sobre Mg-PSZ onde se aborda a prevenção da transformação $M \leftrightarrow T$ à superfície das amostras. Neste trabalho foram obtidos teores de fase M entre 10 a 20% p/p mais baixos em relação a superfícies preparadas grosseiramente [16]. Ainda assim, os resultados dos presentes cálculos justificam uma avaliação crítica mais detalhada.

3.1.3.3. Considerações gerais

O papel do MgO como uma fase isolada foi descurado nos anteriores cálculos. De facto, a solubilidade do MgO nas fases M e T é relativamente baixa (aqui considerada nula nos cálculos das densidades teóricas) e estas são as fases mais relevantes no que respeita às alterações de volume. A composição exata da fase C é também de algum modo imprecisa. De acordo com os diagramas de fases disponíveis deve estar na gama dos 13-14,8% de MgO assumindo equilíbrio no arrefecimento [15, 18]. Contudo, atendendo à lenta difusão dos catiões e à existência de diferentes composições nominais (aqui 7,5Mg-PSZ e 10Mg-PSZ) assumiu-se um valor único, de 10% de MgO, para estimar a densidade da fase C. Ao contrário dos valores correspondentes das fases M e T (e.g., destaque-se o termo $d_{M,1r} - d_{T,1r}$ na equação (3.10)), a densidade da fase C tem um impacto moderado no resultado dos cálculos. De facto, as alterações de volume relevantes são dominadas pela conversão $M \rightarrow T$.

Os cálculos antes efetuados também requerem valores fiáveis para as densidades de todas as fases envolvidas. O conjunto de valores adotado teve por base os parâmetros de rede das várias fases à temperatura ambiente e a composição da célula unitária. Obviamente, os parâmetros de rede à temperatura ambiente são diferentes dos reais à temperatura de referência, cerca de 1200 °C. Isto merece ser comentado.

A expansão térmica das fases M e T foi anteriormente estudada por análise estrutural em gamas largas de temperatura [103, 104, 108, 118]. Os resultados correspondentes são apresentados na Tabela III.12. Enquanto que os parâmetros de rede à temperatura ambiente são bastante concordantes, os coeficientes de expansão térmica apresentam uma vasta gama de valores. Para além disto, considerando alguns dos valores relatados, a temperaturas na ordem dos 1200 °C o volume da célula unitária das fases M e T seria semelhante, uma situação dificilmente compreendida considerando as conhecidas e acentuadas variações dimensionais associadas a estas transformações de fase. Como consequência, os parâmetros de rede adotados na estimativa da densidade teórica na Tabela III.10 foram os de temperatura ambiente, em maior concordância com as acentuadas variações dimensionais observadas na DIL.

Tabela III.12- Parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica das fases M e T.

Ref.	[104]		[103]		[108, 118]	Este trabalho
	t. a. ⁽¹⁾ (Å)	α ⁽²⁾ $\times 10^6$ (°C ⁻¹)	r. t. ⁽¹⁾ (Å)	α ⁽²⁾ $\times 10^6$ (°C ⁻¹)	α ⁽²⁾ $\times 10^6$ (°C ⁻¹)	t _{amb} ⁽¹⁾ (Å)
a _M	5,14	7,16	5,15	4,18	9,5	5,16
b _M	5,18	2,16	5,21	0,54	1,5	5,17
c _M	5,31	1,26	5,31	6,84	1,4	5,34
a _T ⁽³⁾	5,11	10,80	5,09	5,16	12,5	5,10
c _T	5,19	13,70	5,20	6,36	14,5	5,21

⁽¹⁾ temperatura ambiente; ⁽²⁾ coeficiente de expansão térmica; ⁽³⁾ pseudocúbica=1,414 a_T

Numa revisão recente sobre a performance eletroquímica de Mg-PSZ, o transporte iónico modesto na fase M foi devidamente destacado, em contraste com o domínio do transporte iónico em materiais de fase T e C [59]. Elevados teores de fase M em materiais destinados a sensores podem ser fonte de leituras inadequadas, devido à presença de condutividade eletrónica no cerâmico. Embora a situação possa ser limitada após aquecimento até às temperaturas típicas de operação de um sensor (~1600 °C) com a combinação da fase M com o MgO livre, a globalidade do processo deve ser extremamente rápida para garantir uma leitura de sensor adequada, na escala de tempo de alguns segundos. Isto sugere que a DRX de amostras sinterizadas de facto fornece

valores sobrestimados de teor de M. Em resumo, se as estimativas utilizando dados de DIL podem ser influenciadas pela incerteza dos parâmetros de rede utilizados na determinação das densidades teóricas e também na composição exata das fases T e C, o valor deste tipo de análise parece devidamente sustentado. No anexo IV desenvolvem-se algumas ideias complementares sobre a possível utilidade deste tipo de tratamento no estudo da cinética de transformações de fases.

A otimização da quantificação de fases com base na DRX é também possível impondo o teor de fase C na análise de padrões de amostras sinterizadas. Contudo, este procedimento foi também testado, com uma eficácia limitada.

3.2. Propriedades elétricas e eletroquímicas

O estudo do comportamento elétrico e eletroquímico de materiais padrão envolveu o ensaio de diversos tubos em duas técnicas de caracterização essenciais. A primeira incidiu sobre a determinação do limite inferior do domínio iónico ($P_{(-)}$). A segunda envolveu a determinação simples da condutividade em corrente contínua envolvendo um arranjo de quatro eléctrodos. Nas próximas secções serão apresentados os resultados obtidos com este tipo de ensaios.

3.2.1. Medições de $P_{(-)}$

Um ensaio típico de medição de $P_{(-)}$ incluiu uma fase de polarização da célula e uma fase de operação em condição de circuito aberto. A Figura II.9 mostrou um exemplo típico da evolução entre as duas situações numa representação da diferença de potencial na célula em função do tempo. A remoção da condição de polarização corresponde à variação brusca em V com o tempo. Os valores de $P_{(-)}$ listados na Tabela III.13 foram obtidos a partir da primeira leitura de V após remoção da polarização.

Conforme mostra a Tabela III.13, a maioria dos testes envolveu dois eléctrodos metálicos distintos, um à base de Cr e outro de Al. A descrição das células (material de

elétrodo) explicita ainda que de forma breve um conjunto de arranjos experimentais ensaiados com o intuito de garantir uma condição de interface muito redutora (idealmente muito abaixo de $P_{(-)}$) e um poder tampão considerável nesta condição no sentido de evitar uma rápida polarização do elétrodo. Isto explica em larga medida o uso de dois metais de base mas também a adição intencional de YSZ. Recorde-se que além do material de elétrodo foi ainda temporariamente aplicada uma polarização catódica com o objetivo de assegurar a redução de eventuais espécies suscetíveis de interferir nesta determinação (e.g., Cr_2O_3).

A melhor maneira de analisar o impacto destas soluções nos resultados é apresentada na Figura III.29 onde todos os dados são agrupados de acordo com o metal base. Aí também estão representados valores da literatura para um eletrólito de 9Mg-PSZ.

Tabela III.13- Valores de $P_{(-)}$ calculados para cada teste realizado, utilizando diferentes materiais de elétrodo.

Material de elétrodo	T controlador (°C)	T real (°C)	Teste	V após a polarização (V)	$P_{(-)}$
Al+Al ₂ O ₃ +8YSZ	1200	1201	1	1,1989	$8,01 \times 10^{-19}$
			1	1,4503	$2,89 \times 10^{-21}$
Cr+8YSZ	1200	1201	2	1,4766	$1,26 \times 10^{-21}$
			3	1,4409	$3,88 \times 10^{-21}$
Al+8YSZ	1200	1201	1	1,5989	$2,66 \times 10^{-23}$
			2	1,5644	$7,90 \times 10^{-23}$
			3	1,5856	$4,05 \times 10^{-23}$
Cr+8YSZ	1400	1390	1	1,0263	$7,46 \times 10^{-14}$
			2	1,3775	$4,10 \times 10^{-18}$
			3	1,2263	$2,80 \times 10^{-16}$
Al+8YSZ	1400	1390	1	1,4622	$3,85 \times 10^{-19}$
			2	1,3476	$9,44 \times 10^{-18}$
			3	1,0983	$9,98 \times 10^{-15}$
Al+Al ₂ O ₃ +8YSZ (50-10-40)	1600	1577	1	1,0919	$2,60 \times 10^{-13}$
			2	1,1027	$1,99 \times 10^{-13}$
			3	1,1259	$1,11 \times 10^{-13}$
			4	1,1125	$1,55 \times 10^{-13}$
Cr+8YSZ (50-50)	1600	1577	1	0,7812	$6,36 \times 10^{-13}$
			2	0,9191	$2,00 \times 10^{-11}$
			3	0,9249	$1,73 \times 10^{-11}$
			4	0,9332	$1,40 \times 10^{-11}$

A Figura III.29 mostra que, a todas as temperaturas, há conjuntos de resultados bastante próximos dos dados da literatura. No entanto, como média, a melhor combinação é obtida para os elétrodos à base de Al. Uma vez que os testes foram semelhantes em todos os aspetos e também o equipamento utilizado, a explicação provável para o benefício relativo ao usar Al é que este metal funde e escorre por gravidade, assegurando um contacto elétrico de melhor qualidade com o tubo do sensor. Com o Cr temos formação do par $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, sinterização do eletrodo e separação do tubo, o que facilmente explica a instabilidade de sinal obtida em diferentes medições. Todos estes aspetos foram indiretamente confirmados pela facilidade com que no final de ensaios com elétrodos à base de Cr se conseguia extrair em bloco o fio para contacto elétrico juntamente com o eletrodo sinterizado em torno do fio, totalmente descolados da parede do tubo. Assim, o Al preserva uma condição mais redutora (par $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e aparentemente melhora o contacto com a superfície interna do sensor, favorecendo a hipótese de sucesso nestes ensaios. Note-se que em soluções análogas frequentes vezes referidas na literatura, o metal usado era a Ag, também em estado líquido a estas temperaturas [40].

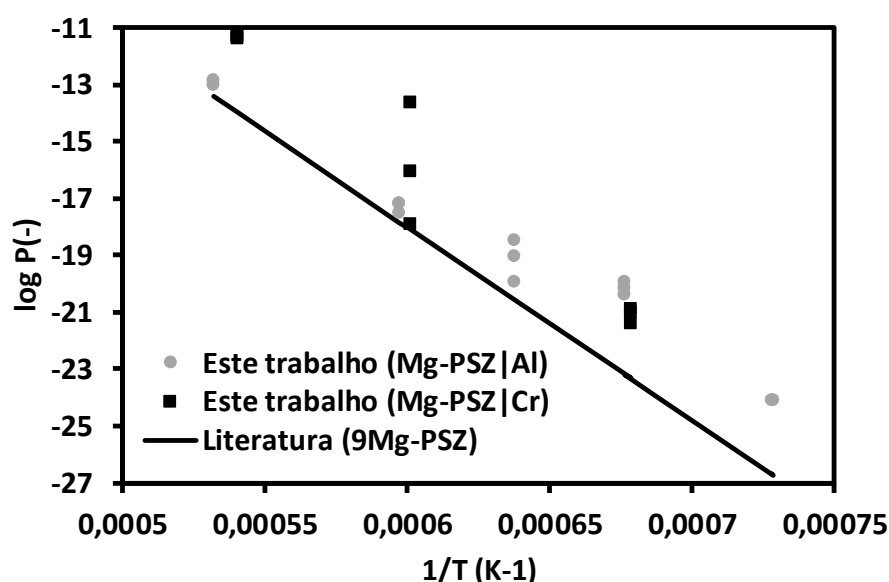


Figura III.29- Representação gráfica da dependência do $\log P(-)$ versus o inverso da temperatura absoluta ($1/T$). É também apresentada a tendência relatada para um eletrólito de 9Mg-PSZ [39].

Independentemente desta realidade, é também sensível a existência de uma convergência considerável dos valores medidos com elétrodos à base de Al a alta

temperatura, e uma grande dispersão de resultados a temperaturas mais baixas. Importa aqui recordar que a temperaturas de 1200 ou mesmo 1400 °C o eletrólito não se encontra numa condição de equilíbrio termodinâmico. No primeiro caso a presença de fase M é provável, assim como os desvios ao comportamento eletrolítico da célula em análise. Além disto, a própria concentração de fase M pode variar com a duração do ensaio.

Esta situação só é contornável de forma eficaz nos ensaios de mais alta temperatura onde é legítimo admitir uma condição próxima do equilíbrio termodinâmico com as fases C e T a dominarem a resposta. Assim, os resultados apresentados podem ser considerados como representativos da qualidade média dos tubos de eletrólito padrão, sendo os valores de alta temperatura perfeitamente enquadráveis dentro da gama de valores típicos de materiais de referência mencionados na literatura.

3.2.2. Condutividade elétrica total

Os resultados de medidas de condutividade elétrica total de tubos, pelo método de 4 elétrodos, são apresentados na Figura III.30. Em medições a baixa temperatura, não foi possível encontrar nenhum vestígio para a transição de fase ($M \leftrightarrow T$), muitas vezes relatado na literatura, o que é agora facilmente notado na Figura III.30 em medições a altas temperaturas. Além disso, a mudança de condutividade decorrente da transformação de fases é encontrada no aquecimento a uma temperatura maior do que no arrefecimento, de acordo com a histerese significativa já relatada nestes sistemas.

Ensaio envolvendo mais de uma amostra revelaram o mesmo tipo de tendência, embora seja de admitir a possibilidade de medições em condição não estacionária. Contudo, o prolongamento da permanência a cada temperatura para valores na ordem dos 30 min não revelou nenhuma alteração substancial de comportamento. Por fim, a condutividade a temperaturas em torno de 1600 °C é da ordem de 0,56 S/cm, coincidindo com os poucos valores relatados para sistemas

similares envolvendo CaO (Ca-PSZ) mas superiores aos conhecidos para a Mg-PSZ (ver Tabela I.3) [34].

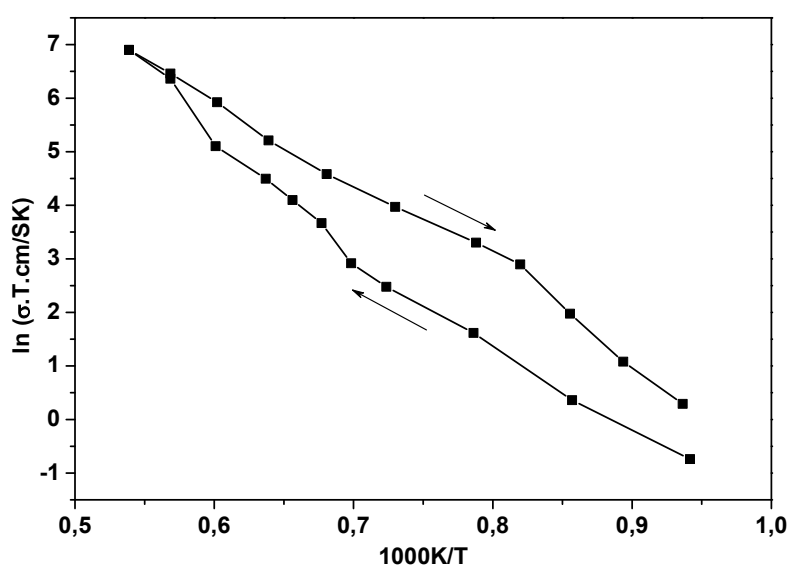


Figura III.30- Representação do tipo Arrhenius da condutividade total de tubos de Mg-PSZ, no intervalo de temperatura entre os 1200 e 1600 °C.

3.3. Resistência ao choque térmico

Os testes de choque térmico foram realizados em tubos e em pastilhas. Os tubos testados correspondiam a dois modelos que variavam principalmente na dimensão (tipos A e B, Figura III.31). Nos ensaios de choque térmico, foram utilizados 10 e 20 segundos de imersão para várias amostras. A Figura III.31 mostra o aspecto visual de alguns dos tubos após imersão no metal fundido.

Após a imersão foi possível observar que os tubos do tipo A resistem após 10 segundos com algum metal a penetrar o cerâmico, mas sem o atravessar totalmente. Após 20 segundos um dos sensores resistiu e o outro foi atravessado pelo metal. No caso dos tubos do tipo B, todos apresentaram fissuras e o metal atravessou o tubo.

Foram também realizados ensaios de choque térmico em pastilhas. A Figura III.32- a) mostra o aspecto dos suportes para pastilhas após imersão em aço fundido. Os suportes das amostras foram inseridos individual e sequencialmente no metal.

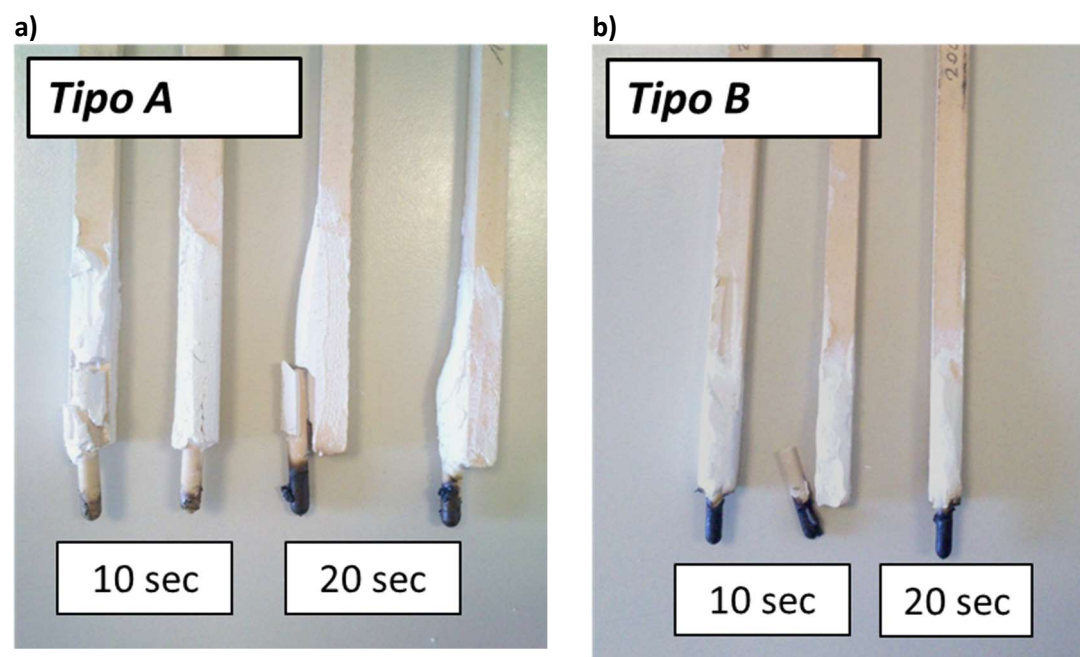


Figura III.31- Aspeto dos tubos após 10 e 20 segundos de imersão: a) tipo A e b) do tipo B.

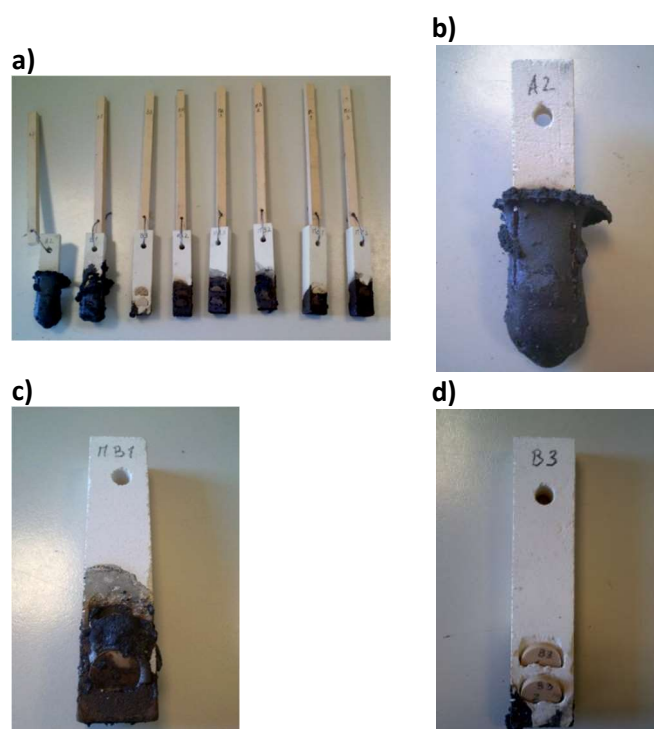


Figura III.32- Aspeto dos porta-amostras para as pastilhas após imersão: a) geral; b) primeiro suporte a ser inserido; c) teste intermédio e d) o último suporte a ser testado.

Os ensaios de choque térmico de pastilhas mostraram-se pouco conclusivos uma vez que não foi possível controlar a adesão do aço ao cerâmico do porta-amostras. Os primeiros suportes inseridos no fundido tiraram uma grande quantidade de metal

impedindo o acesso às amostras após o ensaio (como mostra a Figura III.32-b). Com isto o nível de metal no interior do cadinho também diminuiu drasticamente de forma que nos ensaios seguintes não foi possível submergir as amostras (Figura III.32-d). Entre estas duas situações, é possível ter algumas imersões onde o fundido não cobre todo o suporte da amostra (Figura III.32-c). No entanto, as amostras ficaram coladas ao porta-amostras. A inserção sequencial de corpos cerâmicos frios no metal fundido implicou ainda que a temperatura do metal diminuiu durante a experiência, não sendo possível garantir o mesmo choque térmico para todas amostras testadas.

3.4. Materiais de eletrodo e teste de sensores

Um grande número de testes foi realizado com tubos padrão para medir o sinal do sensor em condições conhecidas (um eletrodo em contato com o ar e outro eletrodo em contato com um par de metal/óxido metálico, com pressão pO_2 de equilíbrio conhecida). Na Figura III.33 é apresentado um exemplo do sinal de dois sensores a 1400 °C, podendo observar-se a semelhança em termos de forma da curva com o espetável. O tempo de resposta de ambos os sensores encontra-se numa escala de tempo bastante razoável tendo em vista a aplicação a que se destinam. O valor medido está também próximo do previsto.

Após otimização do sistema de medida, a maioria das medições realizadas com um eletrodo de referência baseado em Cr forneceu sinais coerentes, com leituras estáveis (Tabela III.14). A principal exceção foi apenas para leituras a baixa temperatura, onde a dispersão entre medidas se deve provavelmente à presença de grandes quantidades de fase M, proporcionando um curto-circuito eletrónico parcial dentro do sensor, responsável por leituras mais baixas. Um pequeno desvio entre leitura teórica e experimental será devido a pequenos efeitos termelétricos não compensados nestes cálculos.

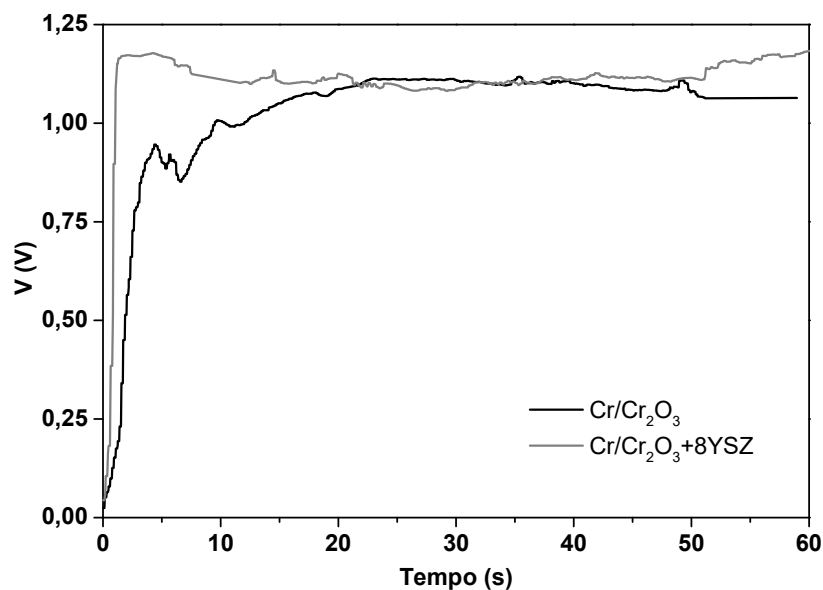


Figura III.33- Sinal de dois sensores com elétrodos de referência à basa de crómio, um deles com uma percentagem em volume de 8YSZ, a 1400 °C.

Tabela III.14- Exemplos de resultados de testes de sensores utilizando crómio no elétrodo de referência e valores teóricos esperados para cada temperatura.

Material de elétrodo		Cr/Cr ₂ O ₃		Cr/Cr ₂ O ₃ +8YSZ	
T (°C)	V _{teórico Cr} (V) [1]	V (V)	V _{médio} (V)	V (V)	V _{médio} (V)
827	1,42	1,01	1,16	-	-
		1,23		-	
		1,23		-	
1029	1,33	1,29	1,29	-	-
		1,29		-	
		1,29		-	
1200	1,25	1,22	1,22	1,16	1,20
		1,20		1,20	
		1,24		1,23	
1400	1,16	0,95	0,95	1,09	1,12
		-		1,12	
		-		1,16	
1600	1,06	0,77	0,81	0,86	0,89
		0,79		0,92	
		0,87		0,89	

Na Figura III.34 são representados graficamente os valores médios e os teóricos de V em função da temperatura. Esta representação revela que a baixas temperaturas (823 °C) há uma grande diferença entre os valor teórico e o medido, podendo refletir o papel da condutividade eletrónica associada a elevados teores de fase M. Os resultados

a temperaturas moderadas (1000-1200 °C) estão mais próximos dos valores previstos, enquanto que os resultados obtidos acima de 1200 °C se afastam do valor teórico. É ainda visível que os sensores com elétrodo de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3+8\text{YSZ}$ têm uma resposta mais próxima dos valores teóricos a temperaturas mais elevadas. Embora este resultado corresponda à expectativa de melhoria do desempenho do elétrodo por inserção da fase cerâmica 8YSZ, poderá antes estar relacionado com as melhorias realizadas na montagem experimental (mudança de forno e de sistema de inserção do sensor no forno). Seria necessário um estudo mais sistemático para confirmar as eventuais razões das diferenças encontradas, o que por motivos de disponibilidade de tempo não foi possível neste trabalho.

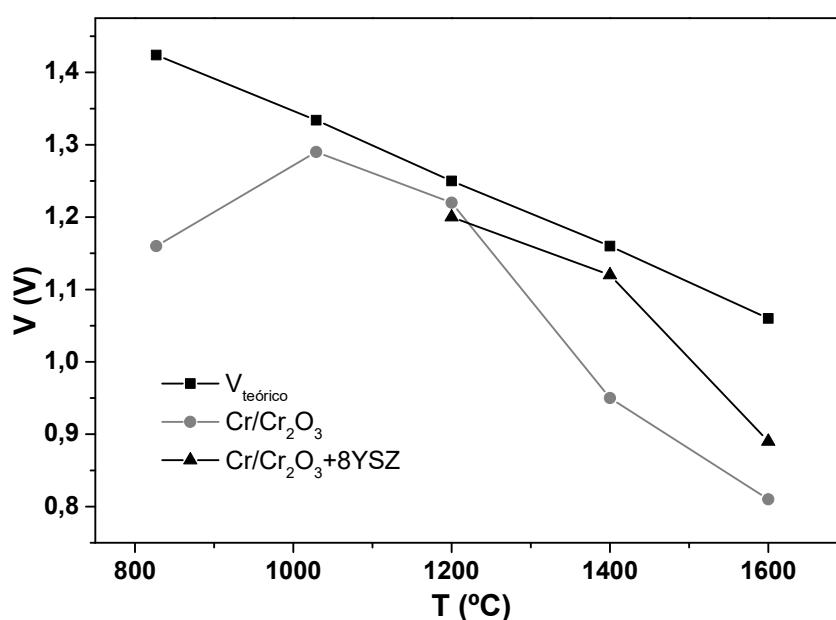


Figura III.34- Representação da variação da diferença de potencial em circuito aberto com a temperatura, em comparação com os valores teóricos para um elétrodo de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ [1].

Na Figura III.35 são apresentados alguns exemplos de sinais obtidos. Os sinais a 1200 e a 1400 °C foram obtido numa fase inicial/intermédia deste trabalho enquanto que o sinal a 1600 °C, diz respeito já aos últimos ensaios realizados, quando a montagem experimental estava já adaptada para realizar também as medições de $P_{(-)}$. Verifica-se que o sinal mais recente apresenta uma maior estabilidade, sugerindo a efetiva otimização do sistema de medida. No que toca ao tempo de resposta há que ter em conta que a 1600 °C se procedeu à aplicação de um elétrodo de Pt (sem tratamento

térmico prévio) na ponta do sensor para possibilitar a posterior medição do $P_{(-)}$. O atraso relativo da resposta pode ser devido à estabilização deste eletrodo (queima dos componentes orgânicos da pasta de Pt). Isto num ensaio à escala laboratorial não é determinante para o sucesso do mesmo, dada a estabilidade do sinal e possibilidade de leitura do V após este intervalo de tempo. Por contraste, os ensaios a temperaturas inferiores tiveram por base o simples contacto entre o tubo do sensor e uma espera fixa de Pt, condição como tal mais instável.

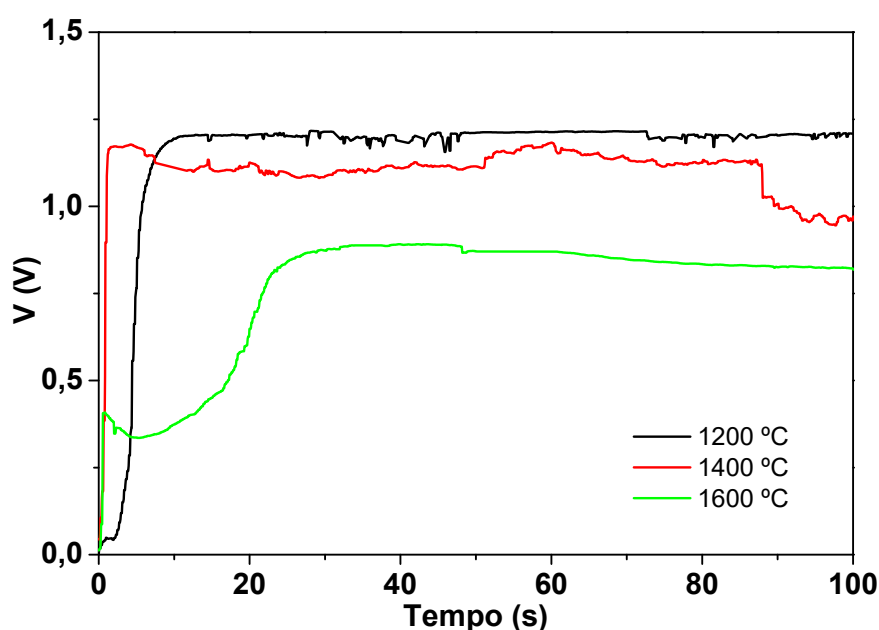


Figura III.35- Exemplos de sinais de sensores com eletrodos de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3+8\text{YSZ}$ a 1200, 1400 e 1600 °C.

3.5. Ensaio sobre séries piloto

Os resultados aqui apresentados dizem respeito a diversos ensaios realizados em escala piloto, em ambiente industrial, com tubos conformados e sinterizados em equipamentos distintos dos ensaios exclusivamente laboratoriais. Por razões de proteção de informação não são referidas nem as composições nem as condições específicas usadas no referido processamento. Com este relato pretende-se somente dar uma ideia do volume de informação processada bem como de algumas relações analisadas entre processamento e características dos tubos produzidos.

3.5.1. Caracterização estrutural

Ao longo deste trabalho (cerca de dois anos) foram estudados por DRX largas dezenas de lotes decorrentes de ensaios piloto, envolvendo a análise direta do tubo sinterizado e do respetivo pó. Note-se que estes ensaios envolveram atividades autónomas no seio da empresa, com calendário também autónomo, pelo que a realização destes ensaios se processou de forma não articulada com o trabalho mais sistemático desenvolvido em ambiente laboratorial. Contudo, a realização desta caracterização de materiais permitiu identificar a sensibilidade (ou não) de alguns resultados relativamente às condições de processamento.

Na Tabela III.15 e Tabela III.16 são apresentados os resultados destes ensaios, agrupados por designações genéricas que correspondem a diferentes tipos de composições (sempre Mg-PSZ), de dimensões (dentro das gamas usuais em tubos para sensores), ou de condições de processamento (ciclos de cozedura). Assim, todos os resultados correspondendo a lotes designados por uma única letra (e.g., A a J) poderão ser considerados como representativos de um conjunto coerente de características (e.g., mesma composição, mesmas dimensões, ligeiramente diferentes ciclos de cozedura).

Usando como referência os valores da Tabela III.15 e Tabela III.16 são evidentes as limitações antes referidas sobre a eficácia da análise por DRX de corpos sinterizados. Enquanto os resultados de composição de fases obtidos por esta via apresentam variações substanciais para materiais com características afins (veja-se por exemplo a percentagem de fase cúbica nos lotes A a J, variando entre cerca de 3 e 55%), na análise dos respetivos pós a gama de variação está fortemente limitada (23 a 30%). Este resultado acentua a importância da análise de pós como fulcral em termos de controlo do produto e do processo de fabrico, mas também indica que a análise de tubos sinterizados poderá fornecer indicações também importantes sobre flutuações de características envolvendo essencialmente as regiões exteriores dos tubos em análise.

Tabela III.15- Resultados da quantificação de fases (a partir de DRX) de vários lotes (em volume).

Lote	Fase cristalina (% p/p)			Parâmetros de rede (a, b, c/Å e β /°)							
	M	T	C	M				T		C	
				a	b	c	β	a	c	a	
A	29,0	67,3	3,7	5,1600	5,1930	5,3420	99,180	3,6100	5,1960	5,0830	
B	17,7	78,9	3,4	5,1480	5,1680	5,3390	98,980	3,5930	5,1760	5,0690	
C	24,1	67,4	8,6	5,1602	5,1792	5,3602	99,027	3,5855	5,2117	5,0912	
D	20,1	72,1	7,9	5,1735	5,1951	5,3610	99,032	3,5812	5,2026	5,0931	
E	24,2	68,0	7,8	5,1698	5,1665	5,2391	99,137	3,5884	5,2391	5,1047	
F	55,4	29,2	15,4	5,1639	5,1935	5,3367	99,111	3,4188	5,7650	5,0944	
G	35,0	60,2	4,8	5,1616	5,1980	5,3269	99,143	3,5885	5,1738	5,0883	
H	33,8	11,5	54,7	5,1729	5,2019	5,3611	99,137	3,5865	5,2458	5,0979	
I	24,2	70,2	5,7	5,1694	5,2049	5,3458	99,092	3,6008	5,1884	5,0818	
J	33,2	49,6	27,3	5,1583	5,2000	5,3521	99,076	3,6284	5,1933	5,0874	
AA	39,1	47,7	13,2	5,1580	5,1650	5,3570	98,920	3,6490	5,0950	5,0850	
BB	23,2	70,1	6,7	5,1740	5,1960	5,3558	99,160	3,5843	5,2257	5,0993	
CC	27,1	64,9	8,0	5,1761	5,2006	5,3516	99,180	3,5819	5,2141	5,0998	
EE	22,8	66,8	10,4	5,1646	5,1738	5,3410	98,977	3,5909	5,1545	5,0723	
FF	23,0	71,8	5,2	5,1617	5,1952	5,3429	99,004	3,5842	5,1770	5,0902	
GG	31,7	60,7	7,7	5,1612	5,1888	5,3360	99,051	3,5894	5,1487	5,0648	
HH	27,0	65,7	7,3	5,1681	5,2011	5,3382	99,117	3,5886	5,1642	5,0899	
II	21,3	68,9	9,8	5,1540	5,1790	5,3510	99,010	3,6500	5,0900	5,0830	
JJ	37,3	54,4	8,4	5,1674	5,2021	5,3454	99,168	3,5820	5,2254	5,0916	
AAA	23,5	66,9	9,6	5,1765	5,1736	5,3366	99,054	3,6077	5,1864	5,0848	
BBB	20,2	73,4	6,5	5,1723	5,1862	5,3717	99,067	3,5936	5,2064	5,0942	
CCC	28,6	59,1	12,3	5,1530	5,1570	5,3560	98,930	3,6410	5,1020	5,0820	
DDD	65,2	10,7	24,1	5,1670	5,1600	5,3530	99,170	3,5810	5,2020	5,1000	
EEE	15,4	78,3	6,3	5,1440	5,1630	5,3470	99,030	3,5980	5,1800	5,0750	
FFF	18,2	74,1	7,8	5,1680	5,1591	5,3824	99,063	3,6079	5,2070	5,0874	
GGG	17,6	78,9	3,5	5,1500	5,1560	5,3590	98,950	3,6080	5,1840	5,0780	

Uma análise comparativa dos resultados obtidos com diferentes grupos de lotes (veja-se o caso dos lotes A a J relativamente aos lotes AAA a GGG) mostra que é possível dosear de forma eficaz a percentagem de fase cúbica e reduzir a gama de valores encontrados em materiais semelhantes produzidos em condições semelhantes.

Tabela III.16- Resultados da quantificação de fases (a partir de dados de DRX) de vários lotes (em pó).

Lote	Fase cristalina (% p/p)		Parâmetros de rede (a, b, c/Å e β /°)				
	M	C	M			C	a
			a	b	c		
A	75,2	24,8	5,1660	52110	5,3300	99,012	5,0870
B	70,5	29,5	5,1400	5,3300	5,3110	99,160	5,0740
C	74,3	25,7	5,1288	5,1829	5,2986	99,103	5,0630
D	69,9	30,1	5,1514	5,2106	5,3187	99,148	5,0852
E	71,7	28,3	5,1706	5,2173	5,3460	99,128	5,0993
F	75,4	24,6	5,1678	5,2146	5,3321	99,134	5,0884
G	75,2	24,8	5,1854	5,2361	5,3525	99,140	5,1099
H	77,1	22,9	5,1610	5,2090	5,3257	99,127	5,0818
I	76,0	24,1	5,1828	5,2326	5,3502	99,162	5,1066
J	74,1	26,0	5,1706	5,2185	5,3358	99,121	5,0926
AA	72,2	27,8	5,1510	5,2010	5,3210	99,120	5,0890
BB	68,2	31,8	5,2312	5,2918	5,4157	99,168	5,1717
CC	73,6	26,4	5,1424	5,1900	5,3086	99,077	5,0750
EE	72,8	27,2	5,1732	5,2209	5,3483	99,159	5,0994
FF	77,1	22,9	5,1706	5,2242	5,3382	99,197	5,0854
GG	73,5	26,5	5,1701	5,2234	5,3406	99,177	5,0923
HH	76,7	23,3	5,1691	5,2256	5,3363	99,192	5,0837
II	71,2	28,8	5,1360	5,1860	5,3030	99,110	5,0730
JJ	76,7	23,3	5,1611	5,2069	5,3242	99,127	5,0807
AAA	67,3	32,7	5,1875	5,2415	5,3779	99,135	5,1337
BBB	67,6	32,4	5,1573	5,2172	5,3342	99,098	5,0981
CCC	68,6	31,4	5,1610	5,2130	5,3360	99,100	5,0990
DDD	66,1	33,9	5,1530	5,2070	5,3220	99,120	5,0870
EEE	67,5	32,5	5,1573	5,2068	5,3284	99,083	5,0917
FFF	67,7	32,3	5,1600	5,2140	5,3270	99,110	5,0940
GGG	67,9	32,1	5,1540	5,2050	5,3260	99,100	5,0940

3.5.2. Reprodutibilidade numa carga

Um dos motivos de preocupação em termos de processo produtivo envolve a necessária exigência de reprodutibilidade de características num conjunto de materiais dentro de uma mesma carga de um forno e ao longo de múltiplas cargas. Na anterior secção foram de algum modo avaliadas possíveis flutuações de características entre diferentes lotes. Nesta secção considera-se o problema da reprodutibilidade dentro de uma carga/lote num forno piloto.

Como informação prévia é importante assinalar que o processo de sinterização envolve a colocação de múltiplos tubos dentro de diferentes recipientes cerâmicos (vulgarmente designados de mobília do forno), com o respetivo arranjo em diferentes colunas e filas. A Figura III.36 apresenta um exemplo esquemático de um possível arranjo de unidades numa carga, sendo igualmente assinaladas com “X” exemplos de possíveis posições usadas para colocar e analisar tubos de teste. Diferentes posições serão aqui referenciadas através de uma sequência de três letras, como em “abc”.

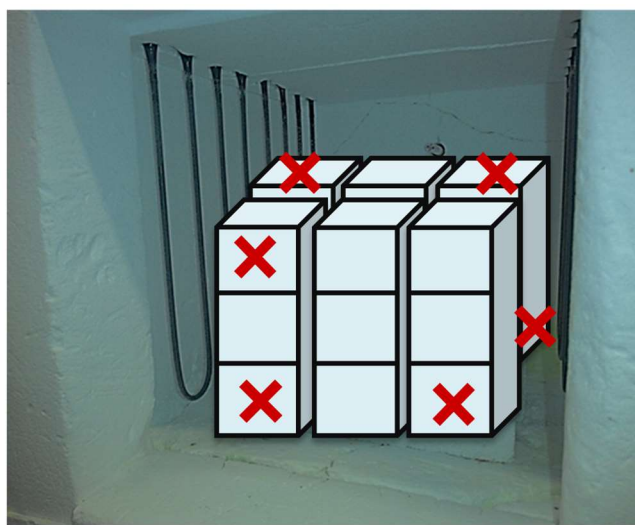


Figura III.36- Esquema de uma carga e da localização no forno de diversas amostras em posições singulares.

Em termos concretos usaram-se diferentes combinações de posições (e.g., frente topo direito ou centro do forno) para testar eventuais variações de características dentro de uma carga. Os resultados destes ensaios encontram-se apresentados na Tabela III.17. É significativa a coerência entre os valores obtidos para a análise de pós, sendo igualmente notável a proximidade de valores obtidos para os tubos. As diferenças entre pós e tubos estão dentro das limitações já mencionadas sobre a eficácia relativa dos dois modelos de análise.

Tabela III.17 - Quantificação de fases em amostras colocadas em diferentes posições de uma carga no forno.

Posição	Composição (% em peso)				
	Tubo			Pó	
	M	T	C	M	C
abc	27,3	68,1	4,6	75,2	24,9
def	27,9	61,4	10,8	74,3	25,7
ghi	29,3	62,6	8,2	75,2	24,8
jkl	18,6	76,7	4,8	74,8	25,2

3.5.3. Identificação de defeitos singulares

A análise de múltiplos lotes de ensaios piloto permitiu ainda a identificação pontual de defeitos ou situações merecedoras de atenção numa lógica de produção normal. Como ponto de partida estavam situações identificadas na empresa como fonte de potenciais problemas, por vezes com base em observação de natureza macroscópica, outras vezes com base em ensaios de rotina realizados sobre as diferentes séries.

A Figura III.37 mostra um desses exemplos envolvendo a presença de partículas de segundas fases na superfície de algumas amostras. Pelo momento em que estas partículas foram encontradas, localização e forma, tornou-se óbvio que as mesmas resultavam da presença temporária de poeiras de outros materiais em situações envolvendo coexistência de processamento de materiais diferentes em ambiente comum. Este tipo de resultado em ensaios piloto indica igualmente a importância deste tema numa unidade industrial envolvendo a produção de diferentes materiais em paralelo. Não sendo necessariamente novidade, a identificação destas situações permitiu reforçar a importância desta exigência.

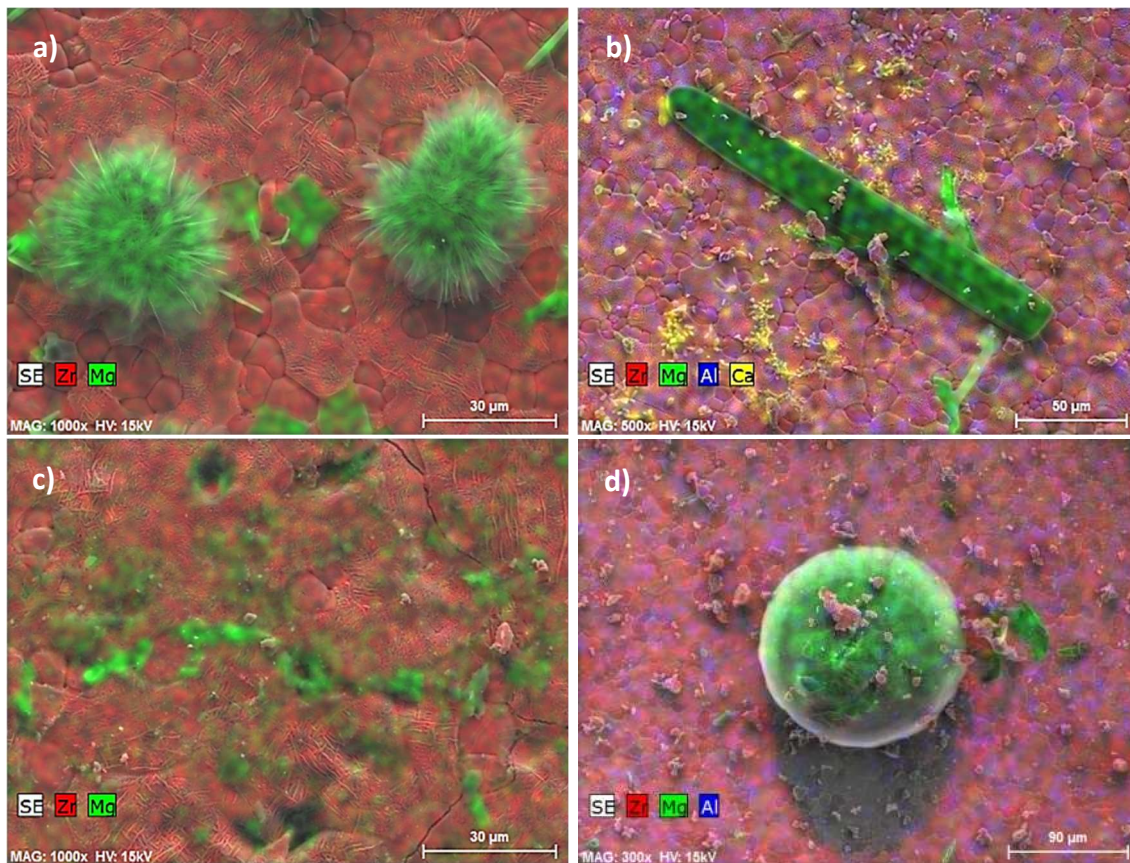


Figura III.37- Microestruturas e correspondentes mapas de composição química de algumas amostras de ensaios piloto, evidenciando a presença superficial de impurezas.

IV. Conclusões

O trabalho realizado permitiu a elaboração de um conjunto de conclusões que deverão servir de suporte a decisões da empresa em relação à produção de tubos para sensores de oxigénio, e permitiu também conclusões de interesse essencialmente científico de que se destacam os seguintes aspetos:

A. Processo/produto industrial

1. A diversidade de características dos materiais disponíveis no mercado torna clara a existência de uma multiplicidade de soluções eficazes em termos da funcionalidade pretendida, não sendo contudo possível confirmar a correspondente fiabilidade, entendida como a reprodutibilidade de um conjunto de características exibidas pelos tubos de um único produtor (em muitos casos só foi possível aceder a um exemplar único de sensor por fabricante);
2. Sendo a Mg-PSZ um material especialmente complexo, somente é possível produzir tubos com elevada reprodutibilidade de características com base num rigoroso controlo da composição química e de todos os passos do processo de fabrico, com destaque para o processo de arrefecimento pós-sinterização;

-
3. Atendendo à especial sensibilidade destes materiais em relação ao processo de fabrico, merece especial relevo o problema das cargas dos fornos, como potencial fonte de diferentes percursos térmicos para diferentes unidades produzidas;
 4. Materiais com composições distintas (ainda que próximas) e produzidos segundo processos ligeiramente diferentes deverão possuir microestruturas, propriedades térmicas e eletroquímicas distintas, o que poderá ser determinante tanto em termos de resistência ao choque térmico como em termos do sinal de sensor;
 5. Uma intervenção consistente em termos de mercado poderá implicar a consideração do conjunto sensor e medidor, já que poderão ser substanciais os desvios ao comportamento ideal entre materiais mesmo que muito próximos em características, situação agravada na presença de baixos teores de oxigénio no aço fundido;
 6. Em termos de controlo do processo de fabrico são cruciais os cruzamentos de informação entre comportamento térmico, estrutura e comportamento eletroquímico de alta temperatura, para além de muitas outras óbvias frentes de caracterização usuais na indústria cerâmica (densidade, porosidade, etc.);
 7. As exigências de qualidade do material produzido implicam a consideração de um conjunto apertado de especificações e condições em termos de processo produtivo, nomeadamente todas as que possam interferir com a composição química do material produzido, por efeito de contaminações decorrentes dos equipamentos utilizados mas também das condições ambiente;

B. Situações de maior interesse científico

1. Para materiais com composição química bem definida, o perfil de arrefecimento no ciclo de sinterização revelou ser determinante nas propriedades e microestrutura da Mg-PSZ. Este processo determina as percentagens relativas entre fases M e T, bem como o papel da conversão precoce da fase M em T, essencial em termos de comportamento

térmico. No mínimo verifica-se uma distribuição de comportamentos entre distintas partículas de fase M em termos de conversão em fase T no aquecimento;

2. A tradicional determinação da composição de fases cristalinas (C, T e M) a partir das análises de DRX de cerâmicos de Mg-PSZ sinterizados revela-se manifestamente limitada em termos de rigor. Apesar de múltiplas soluções usadas na literatura, há problemas fulcrais com a heterogeneidade volúmica das amostras que não são acautelados por esta via. A validade da esmagadora maioria da informação publicada envolvendo quantificação de fases está condicionada por estas limitações;

3. Uma metodologia adequada de análise de resultados de DIL permite quantificações muito eficazes, embora com limitações decorrentes do necessário recurso a informação estrutural. Este tipo de análise abre também a possibilidade de um estudo cinético mais detalhado sobre as diferentes transformações de fases, nomeadamente a diferenciação entre partículas de fase M com diferentes dimensões e localizações em termos microestruturais;

4. O uso de elétrodos com base no Al para determinações do limite inferior do domínio iónico revelou-se bastante eficaz face às alternativas usuais referidas na literatura, envolvendo normalmente a Ag. A existência de um eléctrodo envolvendo um metal fundido favorece a formação de uma interface estável entre eléctrodo e eletrólito, condição essencial na obtenção de medições estáveis. O par Al/Al₂O₃ assegura por inerência (pO₂ de equilíbrio) uma condição fortemente redutora, essencial para a determinação de P₍₋₎, podendo por isso ser considerado melhor que a Ag para este efeito;

5. Os ensaios de caracterização elétrica e eletroquímica a alta temperatura exigem recursos experimentais e rotinas de preparação que possam remover situações aleatórias decorrentes de uma intervenção não reprodutível do operador. Somente nestas circunstâncias se poderá comentar de modo fundamentado o real motivo de comportamentos aparentemente irregulares;

6. A informação publicada sobre o comportamento elétrico e eletroquímico da Mg-PSZ tem menosprezado o papel da chamada microestrutura elétrica e das características individuais das diferentes fases. Os modelos de comportamento tradicionais assumidos constituem uma base aceitável de análise mas importa reconhecer as suas limitações;

7. Encontram-se efeitos composicionais invulgares na Mg-PSZ, incompatíveis com modelos tradicionais de relação entre concentração de defeitos iónicos e de dopante, implicando a consideração de efeitos microestruturais, nomeadamente a possibilidade de percolação de percursos favoráveis de transporte iónico.

Propostas de trabalho futuro

Embora tenha sido construída uma forte base de conhecimento sobre o papel do eletrólito e elétrodos na performance de sensores de oxigénio, existem ainda muitos aspetos que precisam ser abordados ou aprofundados.

1. Sendo o custo de matérias-primas essencial em termos de competitividade, e estando o mesmo fortemente relacionado com o grau de pureza das mesmas, ficou por estabelecer o papel de diferentes impurezas em termos de desenvolvimento microestrutural e propriedades, o que justificaria uma linha de investigação com o objetivo de identificar níveis toleráveis de impurezas ou meios de controlar eventuais efeitos nefastos das mesmas;

2. Sendo a energia um elemento importante em termos de custos de produção, fica por fazer um estudo detalhado de diferentes perfis de sinterização (e.g., duração e temperatura de pico) em termos de propriedades do produto final;

3. Sendo as dimensões dos sensores relevantes em termos de custo (quantidade de material), tempo de resposta, resistência ao choque térmico e qualidade do sinal, fica por realizar um estudo nomeadamente do efeito da espessura da parede do tubo em termos de permeabilidade eletroquímica e qualidade do sinal;

4. Sendo o modelo da carga do forno potencialmente importante no percurso térmico de cada unidade produzida e nos custos de produção, seria interessante um estudo mais aprofundado deste problema, nomeadamente de perfis térmicos no forno em função do modelo de empilhamento e da carga total.
5. Sendo crucial a caracterização microestrutural dos materiais estudados no sentido de compreender o seu comportamento em termos de resistência ao choque térmico, torna-se indispensável aprofundar e ajustar as técnicas de preparação e observação no sentido de aceder à real distribuição e quantificação de fases, nomeadamente das pequenas formações aciculares de fases T e M;
6. Atendendo aos bons resultados obtidos por DIL, seria interessante complementar o trabalho realizado explorando diferentes velocidades de aquecimento mas também analisando curvas de arrefecimento com características semelhantes às agora estudadas, no sentido de confirmar ou completar as informações sobre transformações de fases, incluindo uma análise cinética das mesmas;
7. Atendendo à natureza exploratória de muito do trabalho realizado, onde muitos resultados envolveram uma única amostra testada para cada conjunto específico de características (e.g., composição química e ciclo de sinterização), será essencial usar a informação agora obtida para confirmar alguns dos resultados potencialmente mais interessantes.
8. Sendo conhecidas diferentes técnicas experimentais para determinar a condutividade eletrónica de cerâmicos a alta temperatura (e.g., elétrodo bloqueador iónico), seria importante complementar as medições de diferença de potencial em circuito aberto com outras fontes de informação alternativas;
9. No que toca ao eletrólito, apesar de ter sido feito um esforço para compreender o efeito do ciclo de sinterização nas propriedades da Mg-PSZ, seria interessante correlacionar estas propriedades com o real desempenho destes materiais quando utilizados como sensores envolvendo a imersão em aço fundido.

10. Fica por fazer um estudo aprofundado do papel do eléctrodo na resposta do sensor, com o alargamento do número de composições de eléctrodo (valor global e proporções metal+óxido metálico, mas também do papel de agentes despolarizantes como a YSZ), tendo em vista a sua otimização.

11. Fica por realizar a análise do comportamento de tubos de sensores envolvidos em ciclos térmicos interrompidos (e.g., por avaria do forno no processo de sinterização), o que pode ser encarado como uma perspetiva diferente de análise do que pode condicionar a resposta de um sensor e/ou até mesmo viabilizar a sua reutilização.

V. Bibliografia

1. Chastanat M, Gateller C, Jon M, Olette M (1973) The rapid determination of oxygen activity in molten steel by means of a solid electrolyte probe with a solid state reference. European coal and steel community commission
2. Interior USD of the U.S. Geological Survey. www.usgs.gov. Accessed 1 Sep 2017
3. Fenton MD (2000) Iron and steel. US Geol Surv Miner Yearb 1–14.
4. Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC (2000) Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J Am Ceram Soc 87:461–487.
5. Kharton V V, Marques FMB, Atkinson A (2004) Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. Solid State Ionics 174:135–149.
6. Kisi EH, Howard CJ (1998) Crystal structures of zirconia phases and their interrelation. Key Eng Mater 153–154:1–36.
7. Leger JM, Tomaszewski PE, Atouf A, Pereira AS (1993) Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure. Phys Rev B 47:14075–14083.
8. Ping L (1992) Local atomic structure and phase stability of zirconia polymorphs: an X-ray absorption spectroscopy study. The University of Michigan
9. Fabris S, Paxton AT, Finnis MW (2008) A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. Acta Mater 50:5171–5178.
10. Hannink RHJ, Stringer RK, Swain M V (2014) The development of zirconia transformation toughened ceramics in Australia. J Aust Ceram Soc 50:1–14.

-
11. Van Wijngaarden, M J U T Dippenaar RJ (1986) The use of zirconia-based solid electrolytes for the rapid determination of iron oxide activities in iron- and steel-making slags. *J South African Inst Min Metall* 86:443–453.
 12. Beherens G, Heuer AH (1996) Thermally activated martensitic transformation in Mg-PSZ. *J Am Ceram Soc* 79:895–905.
 13. Marques RMC, Marques FMB, Frade JR (1994) Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part I: Theoretical solutions. *Solid State Ionics* 73:15–25.
 14. Chaim R, Brandon DG (1984) Microstructure evolution and ordering in commercial Mg-PSZ. *J Mater Sci* 19:2934–2942.
 15. Grain CF (1967) Phase relations in the ZrO_2 -MgO system. *J Am Ceram Soc* 50:288–290.
 16. Hannink RHJ, Garvie RC (1982) Sub-eutectoid aged Mg-PSZ alloy with enhanced thermal up-shock resistance. *J Mater Sci* 17:2637–2643.
 17. Garvie RC, Nicholson PS (1972) Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc* 55:303–305.
 18. Duran P, Rodriguez JM, Recio P (1991) The ZrO_2 -rich region of the ZrO_2 -MgO system. *J Mater Sci* 26:467–472.
 19. Porter DL, Heuer AH (1977) Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). *J Am Ceram Soc* 60:183–184.
 20. Chevalier J, Gremillard L, Virkar A V., Clarke DR (2009) The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc* 92:1901–1920.
 21. Joon Park (2008) *Bioceramics-properties, characterizations, and applications*. Springer, Iowa City
 22. Porter DL, Heuer AH (1979) Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). *J Am Ceram Soc* 62:298–305.
 23. Adler D, Blumenthal RN, Bransky I, et al (1974) *Electrical conductivity in ceramics and glass Part A*. Marcel Dekker, inc, New York
 24. Kofstad P (1972) *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*. Wiley-Interscience, New York
 25. Kilner JA, Steele BCH (1981) Mass Transport in Anion-Deficient Fluorite Oxides. In:

Nonstoichiom. Oxides. Academic Press, Inc., pp 233–269

26. Yamada K, Murase M, Iwase M (1986) Determination of mixed ionic and electronic conduction in commercial-grade magnesia-stabilized zirconia electrolyte. *J Appl Electrochem* 16:712–718.
27. Kofstad P, Ruzicka DJ (1963) On the defect structure of ZrO_2 and HfO_2 . *J Electrochem Soc* 110:181–184.
28. Vest RW, Tallan N., Tripp WC (1964) Electrical properties and defect structure of zirconia. *J Am Ceram Soc* 47:635–640.
29. Kumar A, Rajdev D, Douglass DL (1972) Effect of oxide defect structure on the electrical properties of ZrO_2 . *J Am Ceram Soc* 55:439–445.
30. Muccillo ENS, Kleitz M (1996) Impedance spectroscopy of Mg-partially stabilized zirconia and cubic phase decomposition. *J Eur Ceram Soc* 16:453–565.
31. Vest RW, Tallan NM (1965) Electrical properties and defect structure of zirconia: II, tetragonal phase and inversion. *J Am Ceram Soc* 48:472–475.
32. McClaine LA, Coppel CP (1966) Electrical conductivity studies of tetragonal zirconia. *J Electrochem Soc* 113:80–85.
33. Guillot A, Anthony AM (1975) Interprétation de la conductivité électrique de ZrO_2 et de HfO_2 à haute température (1300°C-1600°C). *J Solid State Chem* 15:89–95.
34. Tinglian W, Xiaofei L, Chukun K, Weppner W (1986) Conductivity of MgO-doped ZrO_2 . *Solid State Ionics* 18 & 19:715–719.
35. Fischer WA, Janke D (1976) Effect of carbon, silicon, aluminium, or titanium on the oxygen activity in alloyed steel melts. *Arch für das Eisenhüttenwes* 47:589–594.
36. Janke D, Fischer WA (1977) Electrical properties of solid oxide electrolytes at steelmaking temperatures. *Arch für das Eisenhüttenwes* 48:311–318.
37. Janke D, Richter H (1979) Low oxygen activities in steel melts- possibilities and limits of the solid electrolyte measuring technique. *Arch Eisenhüttenwes* 50:93–100.
38. Muccillo R, Muccillo ENS, Saito NH (1998) Thermal shock behavior of $\text{ZrO}_2\text{:MgO}$ solid electrolytes. *Mater Lett* 34:128–132.
39. Van Wijngaarden MJUT, Geldenhuis JMA, Dippenaar RJ (1988) A quantitative assesment of mixed ionic and electronic conduction in some commercially

available magnesia-stabilized zirconia electrolytes. ISS Trans 4:35–44.

40. Iwase M, Ichise E, Takeuchi M, Yamasaki T (1984) Measurements of the parameters, P_{∞} , for determinations of mixed ionic and n-type electronic conduction in commercial zirconia electrolytes. Trans Japan Inst Met 25:43–52.
41. Van Wijngaarden MJUT, Geldenhuis JMA, Dippenaar RJ (1988) An experimental technique employing a high-temperature gas-tight alumina seal for the assessment of the electrical properties of solid electrolytes. J Appl Electrochem 18:724–730.
42. Nagatani A, Inoue R, Suito H (1992) Determination of electronic conductivity limits of mullite and ZrO_2 -9mol% MgO solid electrolytes. J Appl Electrochem 22:859–864.
43. Yoon S, Noh T, Kim W, et al (2013) Structural parameters and oxygen ion conductivity of Y_2O_3 -ZrO₂ and MgO-ZrO₂ at high temperature. Ceram Int 39:9247–9251.
44. Muccillo R, Saito NH, Muccillo ENS (1995) Properties of zirconia-magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method. Mater Lett 25:165–169.
45. Muccillo ENS, Kleitz M (1995) Ionic conductivity of fully stabilized ZrO_2 : MgO and blocking effects. J Eur Ceram Soc 15:51–55.
46. Bonanos N, Slotwinski RK, Steele BCH, Butler EP (1984) Electrical conductivity/microstructural relationships in aged CaO and CaO+MgO partially-stabilized zirconia. J Mater Sci 19:785–793.
47. Inouye M, Iwase M, Mori T (1981) Mixed ionic and n-type electronic conduction in commercial ZrO_2 +CaO electrolyte. Trans ISIJ 21:54–55.
48. Iwase M, McLean A (1981) Evaluation of electrochemical oxygen probes for use in steelmaking. Solid State Ionics 5:571–574.
49. Iwase M, Mori T (1978) Oxygen permeability of calcia-stabilized zirconia at low oxygen partial pressures. Metall Trans B 9B:653–656.
50. Dudek M (2008) Composite oxide electrolytes for electrochemical devices. Adv Mater Sci 8:15–30.
51. Weyl A, Janke D (1997) High-temperature ionic conduction in multicomponent solid oxide solutions based on zirconia. J Am Ceram Soc 73:861–873.
52. Tien TY (1964) Electrical conductivity in the system ZrO_2 -CaZrO₃. J Am Ceram Soc 47:430–433.

53. Janke D (1982) Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts. *Metall Trans B* 13B:227–235.
54. Gupta TK, Grekila RB (1981) Electrical conductivity of tetragonal zirconia below the transformation temperature. *J Electrochem Soc* 44:929–931.
55. Janke D (1978) Electrolytic deoxidation of iron melts. *Arch für das Eisenhüttenwes* 49:217–224.
56. Weyl A, Janke D (1996) High-temperature ionic conduction in multicomponent solid oxide solutions based on HfO_2 . *J Am Ceram Soc* 79:2145–55.
57. Hufschmidt H, Weyl A, Janke D (1996) High-temperature electrical properties in the ThO_2 -rich region of ThO_2 - RE_2O_3 systems. *J Am Ceram Soc* 79:756–62.
58. Kofstan P (1972) Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. Wiley-Interscience, New York
59. Rondão AIB, Muccillo ENS, Muccillo R, Marques FMB (2017) On the electrochemical properties of Mg-PSZ: an overview. *J Appl Electrochem* 47:1091–1113.
60. Badwal SPS (1992) Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. *Solid State Ionics* 52:23–32.
61. Inaba H, Tagawa H (1996) Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics* 83:1–16.
62. Hannink RHJ (1983) Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO- ZrO_2 alloys. *J Mater Sci* 18:457–470.
63. Geller RF, Yavorsky PJ (1945) Effects of some oxide additions on the thermal length changes of zirconia. *J Res Natl Bur Stand* (1934) 35:87–110.
64. Guo X, Maier J (2009) Ionically conducting two-dimensional heterostructures. *Adv Mater* 21:2619–2631.
65. Otsuka K, Matsunaga K, Nakamura A, et al (2004) Effects of dislocations on the oxygen ionic conduction in yttria stabilized zirconia. *Mater Trans* 45:2042–2047.
66. Garvie RC, Hannink RHJ, McKinnon NA (1980) Partially stabilized zirconia ceramics; method of making said ceramics, dies constructed of said ceramics, cutting tools with a cutting surface and tappet facings formed of said ceramics. Eur Patent 0013599 B1.
67. Schmalzried H (1963) Ionen- und elektronenleitung in binären oxiden und ihre

-
- untersuchung mittels EMK-Messungen. Zeitschrift für Phys Chemie 102:87–102.
68. Marques FMB (2000) On the accuracy of oxygen pressure measurements. Ionics (Kiel) 6:22–29.
 69. Kawakami M, Goto KS, Matsuoka M (1980) A solid electrolyte oxygen sensor for steelmaking slags of the basic oxygen converter. Metall Trans B 11:463–469.
 70. Van Wijngaarden MJUT, Dippenaar RJ, Van Den Heever PM (1987) An evaluation of the electrochemical oxygen probes used in steelmaking. J South African Inst Min Metall 87:269–278.
 71. Liu T, Zhang X, Yuan L, Yu J (2015) A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia. Solid State Ionics 283:91–102.
 72. Ciacchi FT, Badwal SPS, Zelizko V (2002) Tubular zirconia – yttria electrolyte membrane technology for oxygen separation. Solid State Ionics 153:763–768.
 73. Doshi R, Shen Y, Alcock CB (1994) Oxygen pumping characteristics of oxide ion electrolytes at low temperatures. Solid State Ionics 68:99–103.
 74. Lou T jun, Kong X hua, Huang K qin, Liu Q guo (2006) Solid reference electrode of metallurgical oxygen sensor. J Iron Steel Res Int 13:18–20.
 75. Janke D (1981) A new immersion sensor for the rapid electrochemical determination of dissolved oxygen in metallic melts. Solid State Ionics 3/4:599–604.
 76. Maes R (2012) Celox® for on-line process control in modern steelmaking. 1–44.
 77. Liu Q (1996) The development of high temperature electrochemical sensors for metallurgical processes. Solid State Ionics 86–88:1037–1043.
 78. Janke D, Fischer WA (1976) Equilibria of chromium and manganese with oxygen in iron melts at 1600 °C. Arch für das Eisenhüttenwes 47:147–151.
 79. Kharton V V, Marques FMB (2001) Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements: I. The e.m.f. method. Solid State Ionics 140:381–394.
 80. Mochizuki M, Matsuoka M, Fujiwara R (1990) Improvement in response of commercialized oxygen sensor. Solid State Ionics 40/41:746–749.
 81. Worrell WL, Liu Q (1990) Development of an extended-life oxygen sensor for iron and steel melts. Solid State Ionics 40/41:761–763.
 82. Li F, Zhu Z, Li L (1994) A new way extending working-life of oxygen sensors in melt.

- Solid State Ionics 70/71:555–558.
83. Awaji H, Choi SM (2012) Thermal shock tests and thermal shock parameters for ceramics- Review. J Korean Ceram Soc 49:385–396.
 84. Karaulov AG, Grebenyuk AA, Rudyak IN (1967) Effect of stabilizing additions on the thermal shock resistance of zirconia products. Transl from Ogneupory 1:53–58.
 85. Kingery WD (1955) Factors affecting thermal stress resistance. J Am Ceram Soc 38:3–15.
 86. Dienst W, Scholz H, Zimmermann H (1989) Thermal shock resistance of ceramic materials in melt immersion tests. J Eur Ceram Soc 5:365–370.
 87. Yamada K, Shinya Y (1982) Sintering method of zirconia. US Patent 4344904 A.
 88. Tanaka K, Saito T, Suzuki M, Ouki M (1982) Solid electrolyte for use in oxygen concentration sensor. US Patent 4328294 A.
 89. Hasselman DPH (1969) Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. J Am Ceram Soc 52:600–604.
 90. Iwase M, Yamamoto T, Tanida M, Mori T (1982) Thermal-shock behavior of zirconia-based solid electrolyte for use in steelmaking processes. Trans ISIJ 22:349–354.
 91. Liu Q, An S, Qiu W (1999) Study on thermal expansion and thermal shock resistance of MgO-PSZ. Solid State Ionics 121:61–65.
 92. Hughan RR, Hannink RHJ (1986) Precipitation during controlled cooling of magnesia-partially-stabilized zirconia. J Am Ceram Soc 69:556–563.
 93. Montross CS (1992) Pro- and subeutectoid behavior of the tetragonal phase in magnesia-partially-stabilized zirconia. J Am Ceram Soc 75:463–468.
 94. Montross CS (1993) Comparisson of bulk properties of Mg-PSZ with temperature-time countour diagrams. J Am Ceram Soc 76:1993–1997.
 95. Dinnebier RE, Billinge SJL (2008) Powder diffraction: theory and practice. The Royal Society of Chemistry, Cambridge
 96. Barsoukov E, Macdonald JR (2005) Impedance spectroscopy theory, experiements, and applications, 2nd. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey
 97. Bauerle JE (1969) Study of solid electrolyte by a complex admittance method. J Phisics Chem Solids 30:2657–2670.

-
98. An S, Wu W, Liu Q (1988) Measurement of electronic conductivity and phase ratio for MgO partially stabilized zirconia. *Solid State Ionics* 28–30:546–549.
 99. An S, Zhou T, Wu W, Liu Q (1990) Investigation of electronic conductivity and thermal shock stability for MgO partially stabilized zirconia. *Solid State Ionics* 40/41:750–753.
 100. Tretyakov JD, Muan A (1969) A new cell for electrochemical studies at elevated temperatures: design and properties of a cell involving a combination of Thorium oxide-Yttrium oxide and Zirconium oxide-Calcium oxide electrolytes. *J Electrochem Soc* 116:331–334.
 101. Swinkels DAJ (1970) Rapid determination of electronic conductivity limits of solid electrolytes. *J Electrochem Soc* 117:1267–1268.
 102. Butler EP, Drennan J (1982) Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al₂O₃ additions. *J Am Ceram Soc* 65:474–478.
 103. Krogstad JA, Gao Y, Bai J, et al (2015) In situ diffraction study of the high-temperature decomposition of t'-zirconia. *J Am Ceram Soc* 98:247–254.
 104. Simeone D, Baldinozzi G, Gosset D, et al (2003) Monoclinic to tetragonal semireconstructive phase transition of zirconia. *Phys Rev B* 67:64111.
 105. Ownby PD, Burt DD, Stewart DV (1991) Experimental study of the thermal expansion of yttria stabilized zirconia ceramics. *Thermochim Acta* 190:39–42.
 106. Rendtorff NM, Garrido LB, Aglietti EF (2011) Thermal behavior of Mullite-Zirconia-Zircon composites. Influence of Zirconia phase transformation. *J Therm Anal Calorim* 104:569–576.
 107. Gogotsi GA (2009) Fracture behaviour of Mg-PSZ ceramics: comparative estimates. *Ceram Int* 35:2735–2740.
 108. Patil RN, Subbarao EC (1970) Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconia: mechanism, pretransformation and coexistence. *Acta Crystallogr Sect A* 26:535–542.
 109. Howard CJ, Hill RJ, Reichert BE (1988) Structures of ZrO₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. *Acta Crystallogr Sect B* B44:116–120.
 110. Srinivasan R, De Angelis RJ, Ice G, Davis BH (1991) Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. *J Mater Res* 6:1287–1292.

111. Bowman KJ, Chen I-W (1993) Transformation textures in zirconia. *J Am Ceram Soc* 76:113–122.
112. Steil MC, Thevenot F, Kleitz M (1997) Densification of yttria-stabilized zirconia impedance spectroscopy analysis. *J Electrochem Soc* 144:390–398.
113. Nan C-W, Shen Y, Ma J (2010) Physical properties of composites near percolation. *Annu Rev Mater Res* 40:131–151.
114. Weppner W (1992) Tetragonal zirconia polycrystals -a high performance solid oxygen ion conductor. *Solid State Ionics* 52:15–21.
115. Garvie RC, Hannink RHJ, McKinnon NA (1981) Partially stabilized zirconia ceramics. US 4279655.
116. Bush EA, Reddy KP, Socha LS (1989) Magnesia partially-stabilized zirconia. US Patent 4835123 A.
117. Caballero FG, Capdevila C, De Andrés CG (2002) Modelling of kinetics and dilatometric behaviour of austenite formation in a low-carbon steel with a ferrite plus pearlite initial microstructure. *J Mater Sci* 37:3533–3540.
118. Lang SM (1964) Axial thermal expansion of tetragonal ZrO_2 between 1150 °C and 1700 °C. *J Am Ceram Soc* 47:641–644.

Anexos

Anexo I. Condições de equilíbrio

O conjunto de mudanças de fases verificadas durante o arrefecimento da Mg-PSZ desde a temperatura de sinterização até à temperatura ambiente é um dos temas mais importantes no processo de fabrico e na determinação das propriedades destes materiais. Ainda que se saiba que na maioria das situações o processo se desvia do equilíbrio termodinâmico, justifica-se ter como padrão o que seriam as composições de equilíbrio em algumas situações, em particular na condição de utilização do sensor (cerca de 1600 °C) e no arrefecimento quando imediatamente acima da temperatura eutectóide. Esta última informação é especialmente relevante nomeadamente em termos de confrontação com os teores em fase C encontrados nos designados materiais de referência, normalmente entre os 25 e 30% p/p.

Na Figura AI.1 retoma-se o diagrama de fases assumido para a análise deste sistema [AI.1] e na Tabela AI.1 apresentam-se os valores das composições de equilíbrio e das fases T e C na gama de composições explorada em maior detalhe neste e noutros trabalhos (7Mg-PSZ a 9 Mg-PSZ). Na Figura AI.1 uma seta vertical a ponteadado com início no ponto “x” indica um exemplo típico de arrefecimento de uma composição dentro desta gama de valores. Os valores das composições das fases T e C (pontos c e d, respetivamente) resultam de uma leitura direta na vertical a partir dos pontos de encontro da linha conjugada (“*tie line*”) e fronteiras dos campos monofásicos T e C,

respetivamente. Os valores das frações molares das fases T e C (x_T e x_C) imediatamente acima da temperatura eutectóide resultam da aplicação da usual regra da alavanca:

$$x_T = b/(a+b)$$
(al.1)

$$x_C = a/(a+b)$$
(al.2)

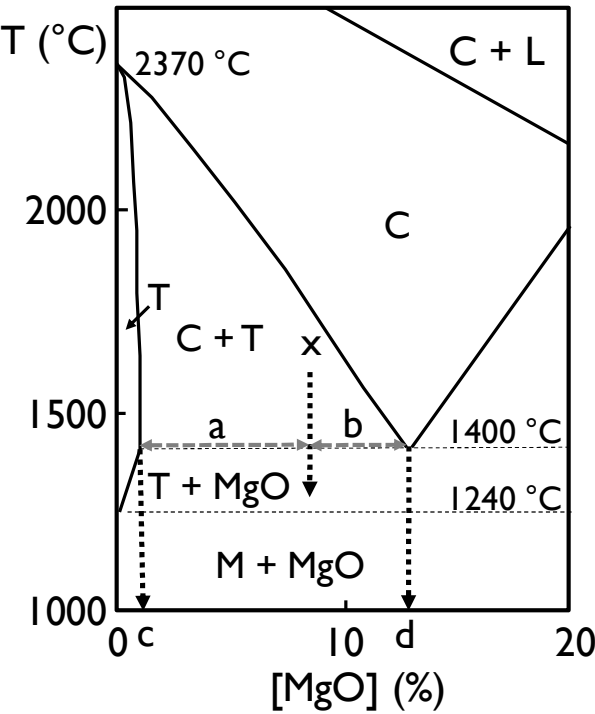


Figura Al.1- Vista parcial do diagrama de fases do sistema ZrO₂-MgO [Al.1]. Indicadas esquematicamente as composições das fases C e T imediatamente acima da temperatura eutectóide (c e d, respetivamente), bem como a dimensão dos segmentos de reta (a e b) a considerar na aplicação da regra da alavanca para o cálculo da composição em fases de uma Mg-PSZ inicialmente no ponto “x” (temperatura máxima de sinterização).

Tabela Al.1- Frações molares das fases T e C (x_T e x_C) e respetivo teor em MgO para diferentes Mg-PSZ, imediatamente acima da temperatura eutectóide (ver Figura Al.1 e equações al.1 e al.2 como referência).

Composição da Mg-PSZ	Teor em MgO na fase T (c)	Teor em MgO na fase C (d)	x_T	x_C
7Mg-PSZ	0,01	0,13	0,50	0,50
8Mg-PSZ			0,42	0,58
9Mg-PSZ			0,33	0,67

Por análise dos valores apresentados na Tabela AI.1 torna-se evidente que a fase C será dominante acima da temperatura eutectóide para todas as composições conhecidas de materiais de referência, sendo esta realidade acentuada com o aumento da temperatura, nomeadamente com a aproximação de temperaturas de trabalho dos sensores, na ordem dos 1600 °C, onde se aproxima do campo C monofásico. Ainda que as bases de cálculo das concentrações de fases obtidas por DRX e neste exercício sejam diferentes (p/p versus frações molares), a semelhança composicional destes materiais implica valores próximos em qualquer das situações. Isto significa que no arrefecimento de sensores a partir da temperatura de sinterização se consegue alcançar a conservação de cerca de 50% da fase C presente imediatamente acima da temperatura eutectóide.

Referências

AI.1 Grain CF (1967) Phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ system. J Am Ceram Soc 50:288–290.

Anexo II. Microestrutura elétrica da Mg-PSZ

O conjunto da literatura publicada sobre o comportamento elétrico da Mg-PSZ ignora na quase totalidade os efeitos microestruturais e somente considera os contributos dos teores em fases numa lógica de efeitos volúmicos mais ou menos simples, envolvendo a aditividade de contributos das fases ou o efeito bloqueador da fase M [All.1, All.2] (ainda assim com as inerentes limitações em termos de determinação da real composição em fases, sempre decorrente de DRX de cerâmicos densos). Este tema foi discutido quando da revisão bibliográfica mas merece ser retomado face ao conjunto de resultados de caracterização estrutural e microestrutural obtidos neste trabalho. Para tal toma-se como ponto de partida a consideração de um sistema somente em equilíbrio termodinâmico acima da temperatura eutectóide (com preservação de parte das fases C e T até à temperatura ambiente) e um modelo convencional de formação e mobilidade de defeitos comum às fases C e T.

Como já foi antes referido, o comportamento da zircónia pode ser enquadrado no comportamento geral de um óxido do tipo MO_2 , cujos defeitos dominantes são do tipo anti-Frenkel. As reações de formação de defeitos iónicos e eletrónicos e as correspondentes constantes de equilíbrio termodinâmico (K_i) são aqui recordadas:



$$K_1 = pO_2^{1/2} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \quad (\text{all.2})$$



$$K_2 = [O_i^{\prime\prime}] \cdot [V_O^{\prime\prime}] \quad (\text{all.4})$$



$$K_3 = n \cdot p \quad (\text{all.6})$$

A presença de um dopante divalente ($F_M^{\prime\prime}$) introduz a inerente condição geral de eletroneutralidade:

$$n + 2[O_i^{\prime\prime}] + 2[F_M^{\prime\prime}] = p + 2[V_O^{\prime\prime}] \quad (\text{all.7})$$

Estas relações permitem desenhar os já apresentados diagramas de condutividade (ou em alternativa de defeitos). O procedimento mais simples para o cálculo das concentrações de defeitos envolve a substituição na condição geral de eletroneutralidade de todas as concentrações de defeitos intrínsecos em função de uma única concentração (e.g., n) e da pressão parcial de oxigénio, recorrendo aos valores das constantes de equilíbrio. No caso presente isso conduz a uma solução do tipo:

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad (\text{all.8})$$

com $x = pO_2^{1/2}$, $a = 2n^2K_2/K_1$, $b = n + 2[F_M^{\prime\prime}] - K_3/n$ e $c = -2n^2K_1$. Como equação do segundo grau em x , depois de substituir os valores de K_i é possível resolver a equação com recurso à fórmula resolvente, obtendo os valores de $pO_2^{1/2}$ para sucessivos valores de n . Uma das duas soluções matemáticas não terá significado físico (e.g., pressões negativas) sendo possível contruir o diagrama de defeitos a partir da solução restante. A passagem dos diagramas de defeitos para os de condutividade é muito simples, envolvendo somente a consideração das mobilidades e cargas elétricas dos diferentes defeitos.

No corpo da tese apresentaram-se os diagramas de condutividade esquemáticos para uma fase única (pura e dopada), assumida com composição homogénea, e um diagrama de condutividade para a Ca-PSZ. Na realidade sabe-se que a Mg-PSZ é um cerâmico com um mínimo de duas fases condutoras mistas iónicas e eletrónicas, com distintos teores em dopante. Se em vez de uma composição homogénea considerarmos

as concentrações de equilíbrio para as fases T e C imediatamente acima da temperatura eutectóide, isso originaria dois diagramas de condutividade, um para cada fase.

Na Figura All.1 apresenta-se um exemplo do que poderia ser a relação entre estes diagramas. Usaram-se nos cálculos valores ajustados de modo a gerar um comportamento para a Mg-PSZ (fase C) próximo do conhecido para a Ca-PSZ na gama 1400-1600 °C (Figura I.8). A diferença entre diagramas de condutividade das fases C (13% MgO) e T (1% MgO) decorre do efeito exclusivo do teor em MgO nas duas fases já que nestes cálculos se assumiu a preservação de valores das constantes de equilíbrio K_i e da mobilidade de todos os defeitos em ambas as fases (aproximação forçada face ao discutido na revisão bibliográfica mas assumida como base razoável para este exercício). Nesta figura dá-se ainda especial atenção à gama de pressões parciais de oxigénio mais relevante em termos de funcionamento como sensor ($1 \text{ atm} > pO_2 > 10^{-20} \text{ atm}$).

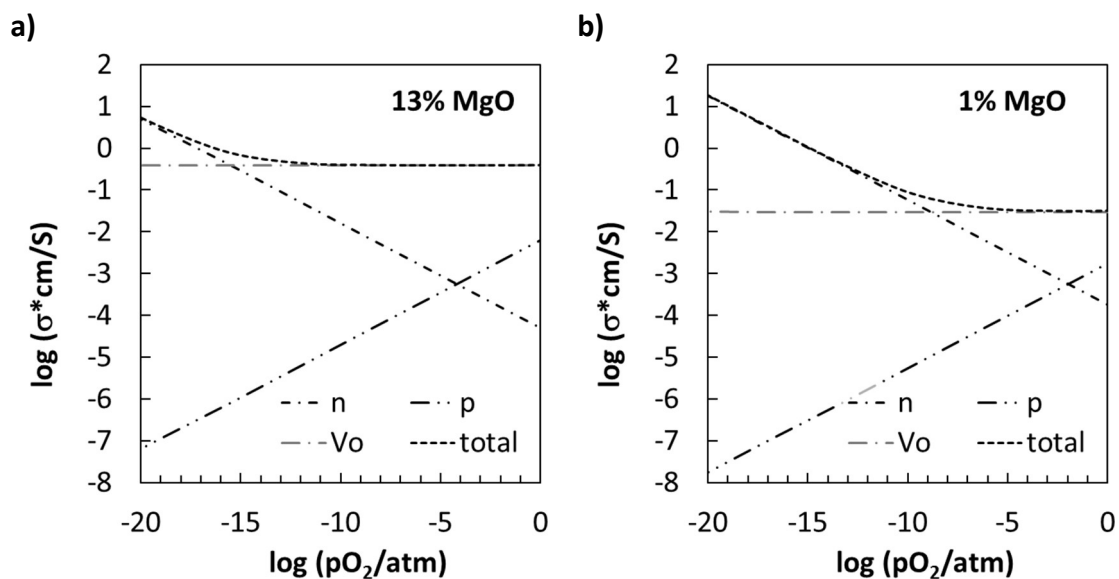


Figura All.1- Diagramas esquemáticos de condutividades no sistema ZrO_2 -MgO para as fases C e T, assumindo composições de equilíbrio imediatamente acima da temperatura eutectóide (Anexo I). Ver texto para detalhes sobre os restantes pressupostos

Este resultado mostra como a coexistência das duas fases normalmente verificada na Mg-PSZ acima da temperatura eutectóide se poderá afastar dos modelos simplificados adotados na análise de medidas elétricas envolvendo uma condutividade iónica constante e uma eletrónica (tipo-n) exibindo uma dependência simples de $pO_2^{-1/4}$. Mesmo numa condição em que a fase C é dominante, uma parte do cerâmico seria

constituída por fase T, com diferente (menor) condutividade iônica e (maior) eletrônica. Contudo, a coexistência de níveis globais substanciais de condutividade iônica e eletrônica em ambas as fases permite considerar que nenhuma exercerá o papel de agente de bloqueio em termos de transporte elétrico [All.3].

Admitindo um cenário de combinação simples destes dois comportamentos é possível imaginar materiais em que a condutividade iônica é dominada pelo comportamento da fase C e a condutividade eletrônica pelo comportamento da fase T. Na realidade a distribuição microestrutural das fases e as suas propriedades específicas irão determinar o modelo global de transporte. Por exemplo, com percolação de ambas as fases através do cerâmico, este deverá comportar-se como uma associação mista série/paralelo de percursos preferenciais distintos para os defeitos dominantes. Este tipo de comportamento, provável acima da temperatura eutectóide, encontra-se apresentado de forma esquemática na Figura All.2-a onde as setas pretendem indicar os percursos de menor resistência para os dois principais transportadores de carga, quando as fases C e T se encontram hipoteticamente em grãos distintos.

Imediatamente abaixo da temperatura eutectóide, com a redução do teor em fase C e o aumento em fase T, parcialmente dispersa em grãos de matriz C, poderão surgir mecanismos complementares de transporte envolvendo as pequenas partículas de fase T (se percoladas) ou mesmo as interfaces entre matriz e fase dispersa (Figura All.2-b). A existência de processos em série de transporte volúmico e ao longo de interfaces foi sugerida para sistemas compósitos ainda que distintos dos atuais [All.4]. Finalmente, com o arrefecimento, a presença da fase M, isolante, irá principalmente interromper percursos de transporte elétrico entre as restantes fases e introduzir resistências de constrição.

As percentagens de fase (isolante) M estimadas para a maioria destes materiais (na ordem dos 20-30%) não deveriam originar interrupções de conectividade entre as fases condutoras se estivessemos na presença de uma distribuição volúmica homogênea de fases [All.5]. Contudo, se em termos microestruturais a fase M cobrir os grãos das fases condutoras, o efeito bloqueador pode ser conseguido com teores

relativamente baixos (Figura AII.2-c). Esta possibilidade não pode ser excluída atendendo ao facto de as fases de menor simetria se formarem preferencialmente na periferia dos grãos de fase C, e a transição de fases $T \rightarrow M$ ser mais fácil nestas partículas de maior dimensão do que nas finamente distribuídas no interior dos grãos de matriz C.

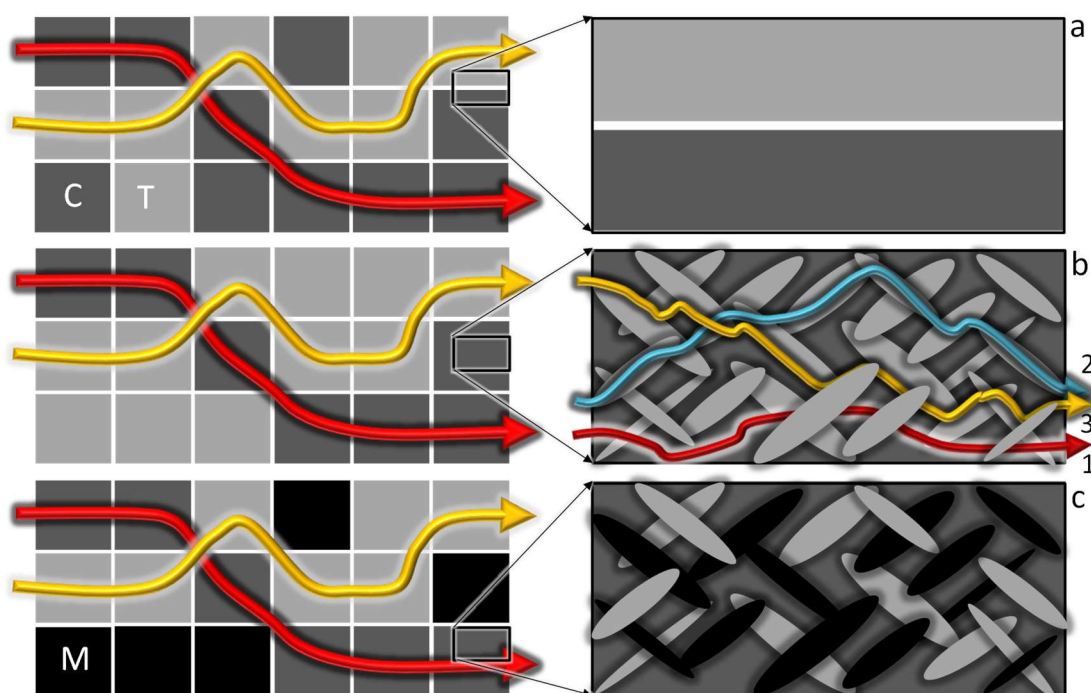


Figura AII.2- Esquemas de microestruturas acima e abaixo da temperatura eutectóide (a e b), e abaixo da temperatura de transição $T \leftrightarrow M$ (c). Em (a) assume-se um modelo simples envolvendo a percolação das duas fases (T e C), oferecendo cada uma delas percursos de menor resistência para um transportador de carga específico (setas), assumindo como válidos os comportamentos apresentados na Figura AII.1. Em (b) destacam-se as possibilidades de transporte através da matriz C (1), da fase dispersa nesta mesma matriz (2) e ainda ao longo da interface entre estas duas fases (3). Em (c) destaca-se a presença substancial da fase M, essencialmente isolante, sob a forma de grãos de dimensão micrométrica ou pequenas partículas dispersas na matriz C.

A existência de fenómenos de percolação a controlar variações muito acentuadas de condutividade com a composição, referidas na literatura [AII.2, AII.6] e encontradas neste trabalho, parece incontornável. Na realidade, a aparentemente superior condutividade da fase T relativamente à fase C (discutida na revisão da literatura) exigiria diferenças muito substanciais de mobilidade dos defeitos em ambas as fases. A influência até hoje menosprezada de efeitos microestruturais, porventura também envolvendo as interfaces entre estas fases (percurso 3), como se assinala

esquemáticamente na Figura AII.2-b, não pode ser ignorada. Nenhuma destas situações foi até hoje considerada na literatura.

Em termos de espectroscopia de impedância, somente eficaz a baixa temperatura, qualquer tentativa de modelação do comportamento elétrico teria de incluir a presença da fase M (essencialmente isolante), considerar o comportamento elétrico das interfaces entre grãos tipo C/C, T/T e C/T (todos eletricamente distintos), e ainda do eventual contributo da interface entre a fase C e as partículas dispersas de fase T. Com esta complexidade de microestrutura elétrica não é estranho que os espetros obtidos dependam fortemente do teor em fase C e envolvam arcos fortemente abatidos e sobrepostos. O conceito de distribuição de comportamentos elétricos adquire aqui um significado invulgar face à generalidade das microestruturas dos eletrólitos conhecidos.

Referências

- AII.1. Bonanos N, Slotwinski RK, Steele BCH, Butler EP (1984) Electrical conductivity/microstructural relationships in aged CaO and CaO+MgO partially-stabilized zirconia. *J Mater Sci* 19:785–793.
- AII.2. Muccillo ENS, Kleitz M (1995) Ionic conductivity of fully stabilized ZrO₂: MgO and blocking effects. *J Eur Ceram Soc* 15:51–55.
- AII.3. Fernandes C, Cunto G, Figueiredo F, Frade JRF (2009) Heterogeneous zirconia-based solid electrolytes obtained by sintering TZP+YSZ powder mixtures. *ECS Trans* 25:1617-1624.
- AII.4. Loureiro FJA, Rajesh S, Figueiredo FML, Marques FMB (2014) Stability of metal oxides against Li/Na carbonates in composite electrolytes. *RSC Adv* 4:59943-59952.
- AII.5. Nan CW, Shen Y, Ma J (2010) Physical properties of composites near percolation. *Annu Rev Mater Res* 40:131–51.
- AII.6. Weppner W (1992) Tetragonal zirconia polycrystals- a high performance solid oxygen ion conductor, *Solid State Ionics*. 52:15–21.

Anexo III. DRX

Neste anexo listam-se somente alguns dos resultados da caracterização estrutural envolvendo DRX à temperatura ambiente e em função da temperatura (TDRX), como registo de parte da atividade desenvolvida, suscetível de tratamento futuro mais aprofundado. A generalidade dos comentários aplicáveis às limitações destes resultados já foram oportunamente apresentados.

AIII.1 – Ensaios à temperatura ambiente

Tabela AIII.1- Resultados da quantificação de fases de amostras em volume com diferentes teores de magnésio.

Amostra	Fase cristalina (% p/p)			Parâmetros de rede (a, b, c/Å e β /°)						
	M	T	C	M				T		C
				a	b	c	beta	a	c	a
2,5 Mg-PSZ	82,8	13,0	4,2	5,1580	5,2185	5,3307	99,293	3,4957	5,2743	5,1001
5 Mg-PSZ	71,4	11,8	16,8	5,1577	5,2120	5,3293	99,255	3,4911	5,3043	5,0905
6 Mg-PSZ	51,2	30,9	18,0	5,1434	5,1929	5,3151	99,194	3,5047	5,2686	5,0766
7 Mg-PSZ	41,3	41,7	17,0	5,1682	5,2111	5,3409	99,203	3,5695	5,2231	5,0958
7,5 Mg-PSZ	42,9	37,2	19,9	5,1692	5,2087	5,3467	99,182	3,5813	5,1961	5,0970
8 Mg-PSZ	38,9	44,2	16,9	5,1660	5,2005	5,3438	99,133	3,5861	5,1700	5,0955
9 Mg-PSZ	26,8	63,2	10,1	5,1554	5,1630	5,3512	99,018	3,6124	5,1352	5,0788
10 Mg-PSZ	2,6	86,6	10,8	5,1691	5,1645	5,4111	99,437	3,6037	5,2034	5,0900

Tabela AIII.2- Resultados da quantificação de fases de amostras em pó com diferentes teores de magnésio.

Amostra	Fase cristalina (% p/p)		Parâmetros de rede (a, b, c/Å e $\beta/^\circ$)				
	M	C	M			C	a
			a	b	c		
2,5 Mg-PSZ	94,9	5,1	5,1794	5,2388	5,3442	99,282	5,1526
5 Mg-PSZ	83,6	16,4	5,1764	5,2339	5,3422	99,199	5,1049
6 Mg-PSZ	79,6	20,4	5,1721	5,2305	5,3396	99,199	5,1077
7 Mg-PSZ	70,1	29,9	5,1523	5,1992	5,3197	99,092	5,1027
7,5 Mg-PSZ	69,2	30,8	5,1647	5,2144	5,3316	99,092	5,0970
8 Mg-PSZ	66,1	33,9	5,1730	5,2216	5,3473	99,095	5,1076
9 Mg-PSZ	59,2	40,8	5,1746	5,1827	5,3630	98,988	5,1079
10 Mg-PSZ	47,4	52,6	5,1645	5,1136	5,3633	98,970	5,0952

AIII.1 – Ensaios a diferentes temperaturas

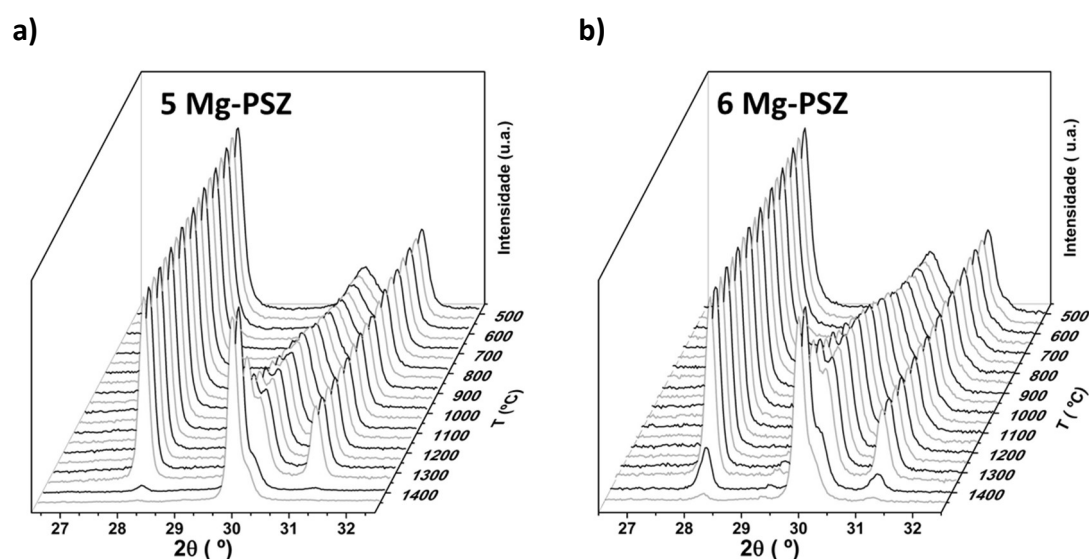


Figura AIII.1- Resultados de TDRX de amostras com teores de MgO entre os 5 e os 9 %. Ensaios realizados em aquecimento, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

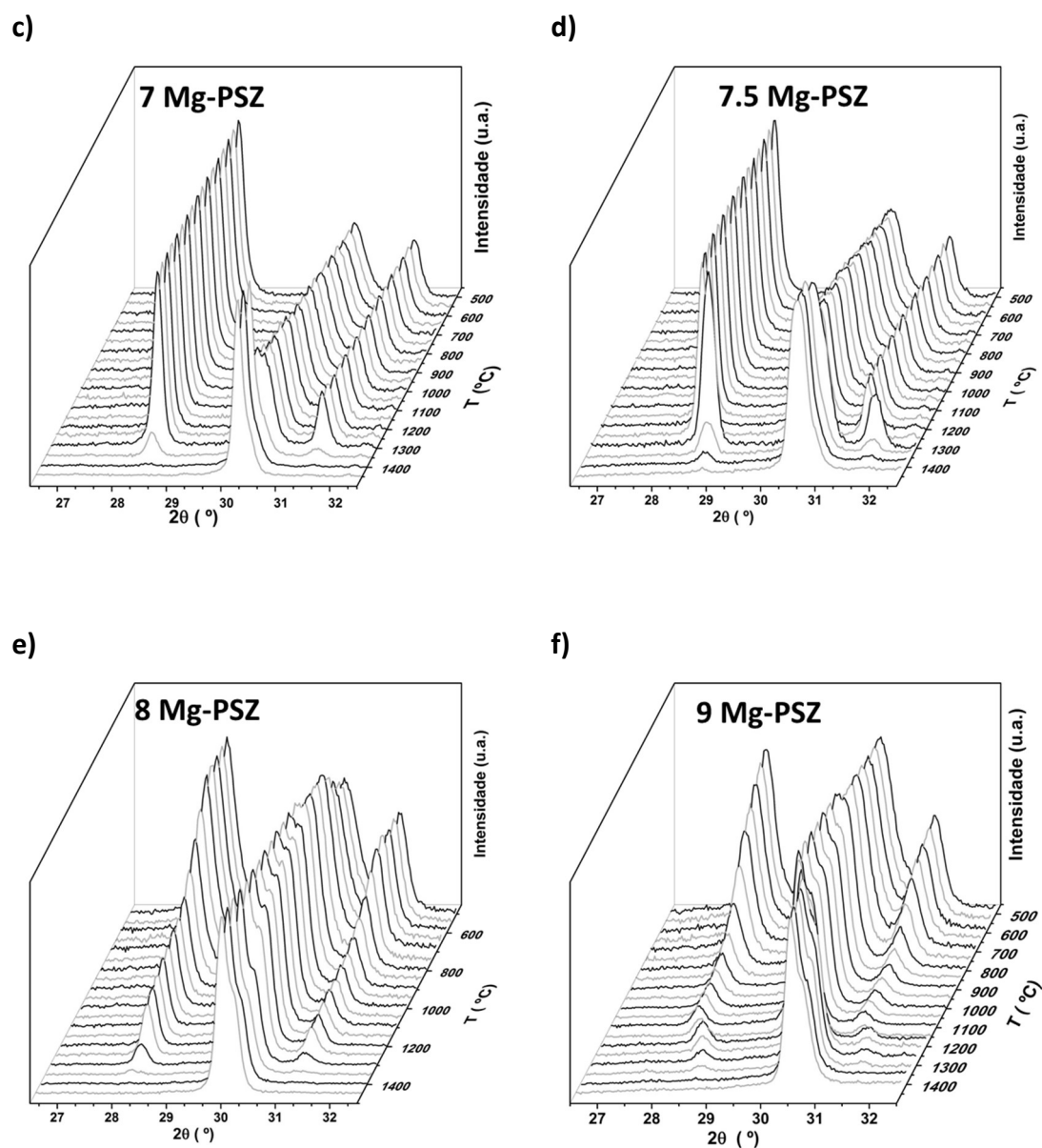


Figura AIII.2 (continuação) - Resultados de TDRX de amostras com teores de MgO entre os 5 e os 9 %. Ensaios realizados em aquecimento, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Anexo IV. Transformações de fases

A análise das transformações de fases verificadas durante o aquecimento dos sensores quando imersos em aço fundido e durante o arrefecimento desde a temperatura de sinterização até à temperatura ambiente é um dos temas científicos mais interessantes tendo em vista o entendimento do comportamento térmico da Mg-PSZ. Para este efeito é essencial uma excelente caracterização microestrutural que possa fornecer informações fiáveis sobre a existência, distribuição e estabilidade de fases e microfissuras. Note-se que o acesso a estas realidades é no mínimo problemático e um caso exemplar da “pergunta que vale um milhão de dólares” (do inglês coloquial *“million dollars question”*).

As técnicas de caracterização potencialmente mais eficazes ou diretas (e.g., microscopia ou DRX) estão condicionadas ou pela região da amostra alvo de análise (somente superficial e local na microscopia ou volúmica mas superficial na DRX) e/ou pela impossibilidade de se realizar um estudo nas condições relevantes em termos de aplicação (após o choque térmico sofrido pelo sensor em aço a 1600 °C). Na realidade, em muitos casos a análise só é possível depois do arrefecimento da amostra, e isto implica uma alteração que pode ser profunda da condição original. Tendo o estudo deste problema assumido um relevo limitado no âmbito do trabalho realizado,

apresentam-se aqui algumas ideias complementares sobre possíveis modelos de análise como base eventual de trabalho futuro. Pretende-se deste modo isolar de forma clara uma análise que envolve níveis consideráveis de especulação de outras apresentadas no corpo da tese com um nível de amadurecimento superior.

Nesta tese assumiu-se que a conversão da fase C em T envolve difusão de espécies catiónicas, sendo um processo razoavelmente lento. Este tipo de entendimento parece merecer consenso e decorre também do previsto em termos de diagrama de fases, já que a solubilidade do MgO na fase T é bastante inferior à sua solubilidade na fase C, exigindo-se por isso uma decomposição tipo eutectóide da fase C remanescente em fase T e MgO (a cerca de 1400 °C).

O mecanismo da transformação entre fases T e M é já mais polémica, como se teve oportunidade de referir ao longo deste trabalho. O modelo assumido em termos gerais é o de uma transformação martensítica pura, envolvendo somente pequenas mudanças de posições dos iões, mas este assunto tem merecido alguma atenção e discussão ao longo dos anos [AIII.1-3]. Note-se ainda que os trabalhos realizados sobre este problema incidiram em geral sobre a zircónia pura, situação que parece ter uma validade ainda mais limitada quando se fala de Mg-PSZ, já que existe solubilidade residual do MgO, provavelmente diferente em ambas as fases.

Em trabalhos pioneiros publicados em momentos ligeiramente diferentes (1963-1965 [AIII.1-2]) foi primeiramente assumido que a transformação entre fases T e M era simplesmente não difusiva (ligeiramente diferente de martensítica pura [AIII.1]), opinião revista mais tarde com base na análise de diferentes comportamentos para materiais envolvendo regiões cristalinas de diferente dimensão. Assim, para amostras com regiões cristalinas dominantes de dimensão nanométrica (especificamente, abaixo de 1000 Å), verificar-se-ia uma cinética de transformação clássica, com progressão da taxa de conversão isotérmica com o tempo. Para materiais com regiões cristalinas de maior dimensão a transformação seria tipicamente atérmica ou martensítica [AIII.2].

Esta introdução justifica-se para suportar a escolha de modelos que possam ajudar a relacionar o comportamento dilatométrico das amostras com a conversão de fases em materiais assumidos como isotrópicos. Nos exemplos apresentados em seguida assumiu-se uma cinética tipo Mehl–Avrami–Johnson (MAJ) para a conversão das partículas de menor dimensão, apelidada no corpo de tese de transformação precoce da fase M na fase T (abaixo dos 900 °C):

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{aIII.1})$$

onde f é a fração convertida no instante t , k e n constantes características do processo. Este modelo tem sido frequentes vezes assumido para a conversão da fase T em M em cerâmicos à base de zircónia [AIII.4].

Para a conversão das partículas de maior dimensão da fase T em M (acima dos 1100 °C) assumiu-se uma cinética tipo Koistinen-Marburger (KM):

$$f = 1 - \exp(-C_1(M_s - \theta)) \quad (\text{aIII.2})$$

onde f corresponde à fração de fase convertida, θ é uma temperatura abaixo da temperatura de início da transição martensítica (M_s) e C_1 é uma constante. Este modelo é usado frequentes vezes na análise de transformações martensíticas em aços [AIII.5].

A dificuldade usual encontrada na análise/modelação de transformações de fases tipo MAJ em condição não isotérmica, como o verificado em ensaios dilatométricos, é normalmente resolvida considerando a relação existente entre temperatura (θ) e tempo, determinada por taxas normalmente constantes de aquecimento ($\theta = \theta_0 + \beta \cdot t$, sendo β a taxa de aquecimento e θ_0 a temperatura inicial). Deste modo substitui-se a dupla dependência da conversão de fases face ao tempo e temperatura numa dependência exclusiva da temperatura (ou do tempo) [AIII.6]. Estas soluções não são mais do que aproximações, frequentes vezes com bons resultados face à evidência experimental, já que o modelo MAJ foi desenvolvido para transformações isotérmicas e a taxa de conversão depende da exata condição de nucleação e crescimento de partículas da nova fase, função da história térmica do material [AIII.7].

A solução aproximada para este problema envolve normalmente a derivação da equação de MAJ em ordem ao tempo, com incorporação posterior da relação entre tempo e temperatura, e finalmente integração numérica para o intervalo de temperaturas considerado [AIII.6]. Contudo, existem outras soluções aproximadas igualmente possíveis. Nos exemplos abaixo considerados assumiu-se uma solução simples em termos matemáticos, recorrendo a velocidades de conversão (df/dt) a temperaturas (e tempos) com pequenos incrementos (t_0, \dots, t_n), integrando numericamente para o intervalo de tempos/temperaturas considerado:

$$f(\theta_n) = f(\theta_{n-1}) + \left. \frac{1}{\beta} \frac{df}{dt} \right|_{t=t_{n-1}} \times (\theta(t_n) - \theta(t_{n-1})) \quad (\text{aIII.3})$$

e normalizando o resultado para o valor global esperado de taxa de conversão (conversão total entre fases M e T) [AIII.8]. Esta metodologia origina o comportamento sigmoide típico deste tipo de transformações e permite considerar de forma muito eficaz a dependência de k em relação à temperatura. Esta pode ser relacionada por manipulação da equação de MAJ com a condição de 50% de conversão ($f=0,5$). Recorde-se que o inverso do tempo necessário para atingir esta situação ($t_{0,5}$) é a denominada velocidade da transformação (r), que se reconhece experimentalmente possuir uma dependência ativada da temperatura (energia de ativação Q_1):

$$r = r_0 \exp(-Q_1/RT) \quad (\text{aIII.4})$$

onde r_0 é um fator pré-exponencial, e R e T possuem os significados usuais. Daqui resulta que k , constante cinética, também deverá exibir uma dependência exponencial da temperatura:

$$k = k_0 \exp(-Q_2/RT) \quad (\text{aIII.5})$$

com $Q_2 = n \cdot Q_1$ e $k_0 = (\ln 2) \cdot r_0^n$. Em alternativa, a derivação da equação MAJ para condições específicas pode facilmente explicar a dependência exponencial de r com a assumida para k .

A Figura AIV.1 mostra exemplos dos diferentes comportamentos aqui considerados, incluindo dois eixos horizontais no sentido de permitir a visualização simultânea de comportamentos isotérmicos hipotéticos (curvas de conversão a 700 e 1000 °C), do modelo assumido de conversão progressiva com a temperatura (M1), e da transformação atérmica (M2). Do exposto pode-se depreender que se designaram respetivamente por M1 e M2 as conversões correspondendo às partículas da fase M de menor e maior dimensão, respetivamente. Na Figura AIV.1 temperatura e tempo máximos foram ajustados de modo a incluir a conversão completa da fase M e respeitar de forma aproximada as condições dos ensaios dilatométricos (cerca de 120 min até 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min).

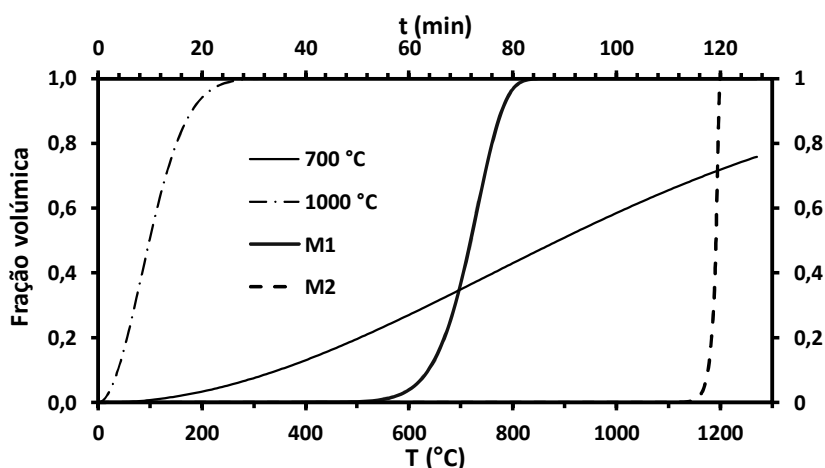


Figura AIV.1- Conversões de fases segundo o modelo MAJ em condição isotérmica a 700 ou 1000 °C, seguindo um modelo derivado deste em condição não isotérmica (fração M1) e, finalmente, seguindo o modelo KM (fração M2). M1 e M2 correspondem aos precipitados de fase M de muito pequena ou maior dimensão. Ver texto para os restantes detalhes.

Na Figura AIV.1 balizam-se algumas condições no sentido de ilustrar a lógica do procedimento adotado. Enquanto a conversão isotérmica a 700 °C estaria incompleta no prazo normal de um ensaio dilatométrico, a conversão a 1000 °C ocorreria de forma muito rápida em relação à duração do ensaio e relativamente ao assumido para a componente M1. Pelo contrário, com base nos resultados experimentais e de acordo com o modelo adotado, pode-se “localizar” a conversão completa de M1 na gama dos 600-800 °C, situação conseguida rapidamente por ajuste grosseiro de alguns parâmetros (K_0 , Q_2 , n).

Não foi considerada a hipótese de estimar estes valores por regressão face aos resultados experimentais já que este procedimento não faz sentido em modelos com múltiplos parâmetros ajustáveis e poucos resultados de ensaios sistemáticos e fiáveis, realizados com esta mesma finalidade. Ainda que com as limitações já referidas, o comportamento em análise ajusta-se plenamente à tendência esperada.

Pelos motivos já expostos, para a conversão das partículas de maior dimensão, seguindo o modelo de KM, não se exigem considerações semelhantes, tendo sido somente necessário ajustar (novamente de forma aproximada) os parâmetros do modelo de KM ao comportamento (intervalo de temperaturas) encontrado em termos experimentais e referido na literatura para esta conversão [AIII.1].

Com base nos valores de conversão obtidos nos termos referidos para a Figura AIV.1, construíram-se duas séries de comportamentos tendo em vista revelar as tendências esperadas para materiais onde o total da fase M é constante mas variáveis as proporções entre M1 e M2, e ainda a situação em que M1 é constante mas M2 variável. As variações dimensionais foram obtidas somando os efeitos combinados das variações de volume decorrentes da expansão térmica e das conversões de fases, assumindo novamente comportamento isotrópico.

Os resultados obtidos encontram-se na Figura AIV.2 (a e b) e mostram de forma inequívoco o potencial de modelação de curvas dilatométricas com base em parâmetros cinéticos sobre conversão de fases, ou a possibilidade alternativa de aceder a parâmetros cinéticos com base em resultados de dilatométricas (note-se, contudo, que cada curva completa envolve 5 parâmetros cinéticos distintos além dos coeficientes de expansão térmica das diferentes fases). É ainda assim evidente a capacidade de gerar todos os tipos de comportamentos dilatométricos relatados no corpo da tese com base num ajuste adequado de percentagens de fases e parâmetros cinéticos, usando esta capacidade para definir características ideais para a Mg-PSZ.

A Figura AIV.2-a mostra que para um mesmo teor global em fase M e um mesmo coeficiente global médio de expansão térmica é possível moderar o efeito do choque

térmico aumentando a concentração relativa de M1 relativamente a M2. A Figura AIV.2-b mostra que a expansão global do cerâmico estará fortemente influenciada pela percentagem de fase M.

Enquanto nenhum destes resultados se pode considerar inesperado face ao estado do conhecimento, é evidente que nunca tinha sido explorada a relação entre comportamento dilatométrico e conteúdo de fases nos exatos termos agora considerados. Fica assim aberta a possibilidade de desenvolver este tipo de análise de forma consistente no sentido de obter informação detalhada sobre os aspetos cinéticos da conversão de fases e inerente tentativa de otimização de resistência ao choque térmico.

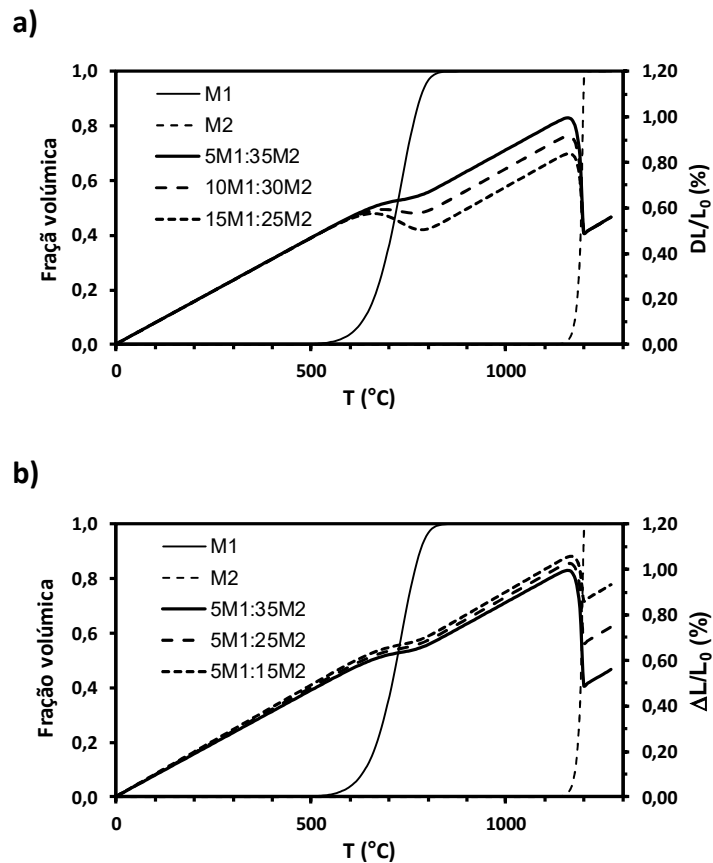


Figura AIV.2- Influência da repartição entre partículas de diferentes dimensões (M1 e M2) de fase M (a) ou do teor de somente uma destas componentes (M2) da fase M (b) no comportamento dilatométrico de uma Mg-PSZ, assumindo os modelos de conversão apresentados na Figura AIV.1. Ver texto para o significado dos símbolos.

Referências

- AIII.1- Wolten GM (1963) Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. *J Am Ceram Soc* 46:418-422.
- AIII.2. Grain CF, Garvie RC (1965) Mechanism of the monoclinic to tetragonal transformation of zirconium dioxide. US Bureau of Mines Report of Investigations 6619:1-19.
- AIII.3. Simeone D, Baldinozzi G, Gosset D, Dutheil M, Bulou A, Hansen T (2003) Monoclinic to tetragonal semireconstructive phase transition of zirconia. *Phys Rev B* 67:064111-1-8.
- AIII.4. Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Deville S, Fantozzi G (2004) Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 24:3483–3489.
- AIII.5. Bohemen SMC, Sietsma J, Hermans MJM, Richardson IM (2003) Kinetics of the martensitic transformation in low-alloy steel studied by means of acoustic emission. *Acta Mater* 51:4183–4196.
- AIII.6. Andrés CG, Caballero FG, Capdevila C, Bhadeshia HKDH (1998) Modelling of kinetics and dilatometric behavior of non-isothermal pearlite to austenite transformation in an eutectoid steel. *Scripta Mater* 39:791–796.
- AIII.7. Farjas J, Roura P (2006) Modification of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. *Acta Mater* 54:5573–5579.
- AIII.8. Tehler M (2009) Modeling phase transformations and volume changes during cooling of case hardening steels. Lic Thesis in Mat Sci Eng, KTH, Sweden.

